Pubblicazione bimensile. *Roma 2 luglio 1911.* **N. 1.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XX.° — Fascicolo 1°

2° SEMESTRE.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 2 luglio 1911.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei: qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messo a carico degli autori.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

2° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 2 luglio 1911.

Aeronautica. — *Sulla sezione trasversale dei palloni dirigibili.* Nota del dott. L. ORLANDO, presentata dal Corrisp. G. LAURICELLA.

I palloni dirigibili hanno generalmente alcuni diaframmi, che li ripartiscono in compartimenti stagni. Ciò si pratica per varie ragioni; alcune, molto evidenti, di sicurezza, ed altre, abbastanza evidenti anch'esse, di stabilità.

Per costruire tali diaframmi, è molto importante conoscere come si presenti, col variare della pressione, la sezione trasversale del dirigibile. La lettura di un recente articolo del capitano L. Mina (1) mi consiglia ad insistere su questo importante caso particolare della forma d'equilibrio dei palloni, e ad esporre alcune idee che possono riuscire utili nell'effettiva costruzione (2).

Vogliamo, in prima approssimazione (che sufficientemente risponde alle esigenze della pratica), ritenere trascurabile l'influenza della terza coordi-

(1) *Sulla forma d'equilibrio dei palloni sferici.* Rivista tecnica d'Aeronautica, gennaio-febbraio 1911.

(2) Il capitano Crocco ha, col migliore successo, adoperato la *vasca dei saggi statici.* Se ne può vedere un cenno nell'opuscolo del comandante Saconney: *Les études d'aérodynamique chez les aérostiers militaires italiens.* Oltre i saggi alla vasca, Crocco ha ideato altri saggi, che possono, insieme coi saggi alla vasca, condurre ad una buona media. Ma un esame teorico della questione è tuttavia opportuno, anche per facilitare lo sfruttamento delle esperienze.

nata, normale alla sezione, cioè longitudinale al dirigibile, e la differenza di densità fra il gas a livello della manica d'appendice e il gas (più compresso) degli strati superiori. Trascureremo anche la deformazione elastica della stoffa; ciò risponde alla pratica per i palloni di seta, specialmente per quelli di cubatura modesta, ma è invece molto discutibile per i palloni di stoffa gommata, sui quali ho fatto alcune ricerche, che mi permetterò di presentare in altra occasione.

Il problema è, nelle ipotesi nelle quali ci poniamo, ridotto ad uno speciale problema d'equilibrio di un filo flessibile ed inestensibile. Esso non differisce sostanzialmente dal problema della *lintearia* o *lintenaria*, salvo che, nel caso di questo classico problema, si suole trascurare il peso della stoffa [1].

Sia $p\,ds$ il peso dell'elemento ds, e sia $\varrho z\,ds$ la pressione risentita da quest'elemento (secondo la normale). L'origine delle z si assume un po' più in basso della valvola che chiude, a pochi centimetri d'acqua, la manica d'appendice; e se il pallone ha, invece, il *ballonet*, l'origine si porrà in una posizione equivalente [2].

Indicando con T la tensione del filo, e proiettando le forze sulla tangente e sull'orizzontale, noi potremo subito scrivere le due equazioni

$$dT = p\,dz \tag{1}$$

$$d\left(T\frac{dx}{ds}\right) = \varrho z\,dz\,. \tag{2}$$

Integrando l'una e l'altra espressione differenziale, scriveremo

$$T - T_0 = p(z - z_0) \tag{3}$$

$$T\frac{dx}{ds} - U_0 = \varrho\,\frac{z^2 - z_0^2}{2}\,. \tag{4}$$

Con z_0 intendiamo la z dei punti d'attacco della stoffa al trave, con T_0 la tensione in tali punti, e con U_0 la proiezione orizzontale di questa tensione.

Ponendo

$$T_0 - pz_0 = c \tag{5}$$

$$\varrho = 2\sigma \tag{6}$$

$$U_0 - \sigma z_0^2 = k\,, \tag{7}$$

[1] Jullien, *Problèmes de Mécanique rationnelle*, t. II, pag. 392.

[2] Per intendere in che consista tale equivalenza, e per farsi una buona idea generale dei problemi dell'aeronautica, è, per esempio, molto raccomandabile l'eccellente Corso di Marchis.

scriveremo la (3) e la (4) come segue

$$\mathrm{T} = c + pz \tag{8}$$

$$\mathrm{T}\frac{dx}{ds} = k + \sigma z^2 . \tag{9}$$

Sostituendo al ds la sua espressione $\sqrt{dx^2 + dz^2}$, ricaviamo

$$\left(\frac{dz}{dx}\right)^2 = \left(\frac{c + pz}{k + \sigma z^2}\right)^2 - 1 = \frac{(c + pz)^2 - (k + \sigma z^2)^2}{(k + \sigma z^2)^2} \tag{10}$$

$$dx = \frac{(k + \sigma z^2)\, dz}{\sqrt{(c + pz)^2 - (k + \sigma z^2)^2}} . \tag{11}$$

Eseguendo una quadratura, si trova la curva d'equilibrio, facendo corrispondere $x = \pm x_0$ a $z = z_0$: bisognerà fare attenzione alla determinazione del radicale.

Non è certamente la difficoltà di eseguire con sufficiente precisione una quadratura ciò che può spaventare i pratici. Al servizio dei laboratorî bene avviati esistono macchine da calcolo e buoni calcolatori [1]. La difficoltà seria è invece l'effettiva determinazione delle due costanti c, k.

Intanto osserviamo che note le costanti c, k si può avere un buon metodo pratico per costruire approssimativamente la curva, per piccoli archi (come si fa per le arcate policentriche), anche senza calcolare l'integrale ellittico

$$x - x_0 = \int_{z_0}^{z} \frac{(k + \sigma z^2)\, dz}{\sqrt{(c + pz)^2 - (k + \sigma z^2)^2}} . \tag{12}$$

Osserviamo che $\frac{d^2z}{dx^2}$ si può scrivere $\frac{d}{dz}\left(\frac{dz}{dx}\right) \cdot \frac{dz}{dx}$. Ricavando dalla (11) la derivata $\frac{dz}{dx}$ in funzione di z, e poi operando come è indicato, troviamo

$$\frac{d^2z}{dx^2} = \frac{c + pz}{(k + \sigma z^2)^3}\,(pk - 2c\sigma z - p\sigma z^2) .$$

Dalla (10) risulta subito

$$1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2 = \left(\frac{c + pz}{k + \sigma z^2}\right)^2 ,$$

[1] Per eseguire con molta precisione una quadratura, si può riferirsi a metodi classici di approssimazione. Il buon senso di chi dirige l'esecuzione materiale dei calcoli permette spesso di raggiungere una notevole economia di operazioni; ma il buon senso dev'essere sorretto da una larga base teorica, senza la quale si rischia di far durare due giorni un calcolo che potrebbe essere terminato in un'ora.

e, richiamando l'espressione del raggio di curvatura, cioè $R = \frac{(1+z'^2)^{3/2}}{z''}$, scriveremo

$$R = \frac{(c+pz)^2 (k+\sigma z^2)}{pk - 2c\sigma z - p\sigma z^2} \tag{13}$$

Note le costanti, risulta facile un tracciamento approssimativo della curva. L'esperienza suggerisce che, quando i raggi di curvatura sono grandi, bisogna valersi di tratti rettilinei, orientati in modo che valga (11). Con opportuno impiego delle due formule (11) e (13), si può disegnare la curva, abbastanza in grande.

Ma bisogna, come abbiamo detto, determinare le costanti. Intanto, se, in un ordinario dirigibile, ζ rappresenta l'ordinata massima, ivi sarà $\frac{dz}{dx} = 0$, $x = 0$, e l'arco s sarà uguale ad l lunghezza nota della metà dello sviluppo. Sarà dunque, avuto riguardo ai segni,

$$c + p\zeta = k + \sigma\zeta^2 \tag{14}$$

$$-x_0 = \int_{z_0}^{\zeta} \frac{(k+\sigma z^2)\, dz}{\sqrt{(c+pz)^2 - (k+\sigma z^2)^2}} \tag{15}$$

$$l = \int_{z_0}^{\zeta} \frac{(c+pz)\, dz}{\sqrt{(c+pz)^2 - (k+\sigma z^2)^2}} . \tag{16}$$

Queste tre relazioni fra c, k, ζ determinano le tre grandezze. In pratica converrà naturalmente valersi di metodi di falsa posizione, perchè, se è facile valutare con tutta l'approssimazione desiderata un integrale ellittico contenente parametri noti, non è altrettanto facile determinare c, k, ζ dalle tre relazioni (14), (15), (16), dove queste grandezze entrano nel modo più intrinseco.

Invece di l, noi potremmo darci la forza ascensionale. Proiettiamo le forze sulla verticale, e troveremo l'equazione

$$d\left(T \frac{dz}{ds}\right) = p\,ds - \varrho z\, dx , \tag{17}$$

dalla quale si ricava

$$\sqrt{T_0^2 - U_0^2} = pl - \varrho \int_{z_0}^{\zeta} z \frac{dx}{dz}\, dz , \tag{18}$$

cioè

$$\sqrt{T_0^2 - U_0^2} = pl - \varrho \int_{z_0}^{\zeta} \frac{(kz + \sigma z^3)\, dz}{\sqrt{(c+pz)^2 - (k+\sigma z^2)^2}} .$$

Sommando con pl dedotto dalla (16), e tenendo presente che ϱ vale 2σ, e che ζ verifica la (14), si ottiene

$$T_0^2 - U_0^2 = (c + pz_0)^2 - (k + \sigma z_0^2)^2 .$$

Le (8), (9) accusano che questa è una relazione identica, perciò dare l, ai fini del problema, è come dare la forza ascensionale $\sqrt{T_0^2 - U_0^2}$, nei punti d'attacco del trave. Quest'apparente paradosso, che potrebbe impensierire i pratici, si spiega benissimo quando si pensi chè è ancora disponibile z_0 cioè la lunghezza della manica d'appendice. Notiamo ancora una volta che si prescinde dalla terza coordinata.

Matematica. — *L'equazione integrale di Volterra di seconda specie con un limite dell'integrale infinito.* Nota del dott. G. C. Evans, presentata dal Corrisp. G. Lauricella.

1. Consideriamo l'equazione integrale con un parametro λ

$$u(x) = \varphi(x) + \lambda \int_x^\infty K(x, \xi)\, u(\xi)\, d\xi \,, \tag{1}$$

lo studio della quale mi è stato consigliato dal prof. Volterra.

Supponiamo che la funzione $\varphi(x)$ sia continua nel tratto $x \geqq a$, e limitata ($|\varphi(x)| \leqq P_1$) ; $K(x, y)$ sia continua nel triangolo corrispondente $a \leqq x \leqq y$, e limitata ($|K(x, y)| \leqq P_2$), e l'integrale $\int_x^\infty |K(x, \xi)|\, d\xi$ esista. Si ha immediatamente il teorema seguente [1]:

Se oltre le ipotesi già assunte si ha $\int_x^\infty |K(x, \xi)|\, d\xi \leqq M$ *per* $x \geqq a$, *si può trovare un valore* λ_0 $\left(\lambda_0 \geqq \frac{1}{M}\right)$ *in modo che per ogni valore di* λ *tale che* $|\lambda| < \lambda_0$ *vi sarà una e una sola soluzione* $u(x)$, *finita e integrabile, dell'equazione* (1).

La soluzione può scriversi nella forma

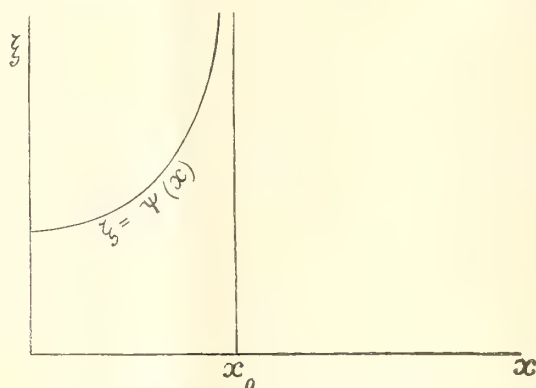
$$u(x) = \varphi(x) - \int_x^\infty k(x, \xi)\, \varphi(\xi)\, d\xi \,, \tag{2}$$

dove la funzione $k(x, \xi)$, nucleo dell'equazione risolvente, è una funzione continua nel campo $a \leqq x \leqq y$, e finita [2].

[1] Rend. della R. Acc. dei Lincei, vol. XX, serie 5ª, 1911, 1° sem., fasc. 9°.
[2] Si veda [1] a pag. 662.

Perchè la soluzione stessa sia continua è necessario aggiungere qualche condizione, cioè o la convergenza uniforme o la continuità dell' integrale $\int_x^\infty |K(x, \xi)| d\xi$, o la continuità dell' integrale $\int_x^\infty K(x, \xi) f(\xi) d\xi$ dove $f(\xi)$ è una funzione arbitraria, però finita e continua.

Un esempio di una soluzione non continua dell'equazione (1) sotto le ipotesi del teorema si dà facilmente. Nella figura, sia $\xi = \psi(x)$ una funzione continua $0 \leqq x \leqq x_0$, tale che si abbia $\psi(x) > x_0$ quando x è mi-

nore di x_0, e $\lim \psi(x) = \infty$ quando x s'avvicina a x_0. Per $\varphi(x)$ e $K(x, \xi)$ prendiamo le due funzioni continue:

$$\varphi(x) = A$$

$$K(x, \xi) = \begin{cases} \frac{1}{2}(\xi - \psi(x))\, e^{-(\xi-\psi(x))} & \text{quando si ha } \begin{cases} \xi \geqq \psi(x) \\ x < x_0 \end{cases} \\ 0 & \text{nel campo rimanente.} \end{cases}$$

Si avrà

$$\int_x^\infty |K(x, \xi)| d\xi = \tfrac{1}{2} \qquad \text{per } x < x_0$$

$$\int_x^\infty |K(x, \xi)| d\xi = 0 \qquad \text{per } x \geqq x_0,$$

e quindi si avrà per $\lambda = 1$

$$u(x_0 + 0) = A$$
$$u(x_0 - 0) = 2A .$$

Senza difficoltà può costruirsi un nucleo continuo in modo che si abbia una soluzione discontinua in ogni porzione, per quanto piccola, del tratto $x \geqq a$.

Si trovano applicazioni del teorema nelle teorie dell'elettrodinamica [1] e dell'elasticità [2] per il caso della ereditarietà.

2. Si possono facilmente dedurre condizioni sufficienti per fare che sia trascurabile la parte dell'integrale superiore a un certo limite finito x_0. Per questo non bastano in generale le ipotesi del teorema sopra dato, come dimostra l'esempio di una soluzione discontinua sotto quelle condizioni; la equazione approssimativa col limite finito avrebbe sempre come soluzione una funzione continua. La convergenza uniforme dell'integrale $\int_x^\infty |K(x,\xi)|\,d\xi$ nel tratto infinito $x \geqq a$ però costituisce una condizione sufficiente. E nel caso del cappio chiuso [3], dove il nucleo è funzione della differenza $\xi - x$ delle variabili, bastano semplicemente le ipotesi del teorema, perchè ivi si ha che anche il nucleo dell'equazione risolvente è funzione della differenza delle variabili $[k(x,\xi) = k(\xi - x)]$, e quindi che l'integrale $\int_x^\infty |k(x,\xi)|\,d\xi$ converge uniformemente in un tratto qualunque finito. Per conseguenza, fissato un valore X, si può trovare un valore x_0 in modo che l'integrale

$$\int_{x_0}^\infty |k(x,\xi)\,\varphi(\xi)|\,d\xi$$

sia tanto piccolo quanto ci piace per $x \leqq X$.

3. Si trovano pure nella teoria della ereditarietà esempî del sistema di equazioni (3), (4):

$$(1') \qquad \sum_{k=1}^{p} a_{s,k}\,u_k(x) = \varphi_s(x) + \lambda_s \int_x^\infty \sum_{k=1}^{p} (K_{s,k}(x,\xi)\,u_k(\xi))\,d\xi\,,$$

$$s = 1, 2, \dots, p,$$

dove le funzioni $\varphi_s(x)$, $K_{s,k}(x,y)$ sono continue nei proprî campi di variabilità, e limitate, le λ_s sono costanti, per il momento indeterminate, e il determinante

$$\Delta = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdot & \cdot & \cdot & a_{1p} \\ a_{21} & a_{22} & \cdot & \cdot & \cdot & a_{2p} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ a_{p1} & a_{p2} & \cdot & \cdot & \cdot & a_{pp} \end{vmatrix}$$

[1] V. Volterra, *Sulle equazioni della elettrodinamica*, Rend. della R. Accad. dei Lincei, vol. XVIII, serie 5ª, marzo 1909.

[2] V. Volterra, *Sulle equazioni integro-differenziali dell'elasticità*, Rend. della R. Accad. dei Lincei, vol. XVIII, ser. 5ª, nov. 1909.

[3] Loc. cit. (3), a pag. 207.

è diverso da zero. *Se, oltre queste ipotesi, l'integrale* $\int_x^\infty |K_{s,k}(x\,,\xi)|\,d\xi$, *quando* $\begin{cases} 1 \leqq s \leqq p \\ 1 \leqq k \leqq p \end{cases}$, *esiste e rimane* $< M$ *per* $x \geqq a$, *si può trovare un valore* λ_0 *in modo tale che se* $|\lambda_s| < \lambda_0$ $(s = 1\,,2\,,\ldots,p)$, *vi sarà un sistema e uno solo, di soluzioni, finite e integrabili, del sistema di equazioni* (1').

Se l'integrale

$$\int_x^\infty |K_{s,k}(x\,,\xi)|\,d\xi\,, \quad \text{per} \begin{cases} s = 1\,,2\,,\ldots,p \\ k = 1\,,2\,,\ldots,p\,, \end{cases}$$

converge, uniformemente rispetto alla x, per $x \geqq a$, si possono prendere le λ_s come delle costanti qualsiasi. E in questo caso tutte le p funzioni del sistema di soluzioni saranno continue, e si potrà trovare un sistema di equazioni approssimativo col limite degli integrali finito.

4. Per dimostrare il teorema si ha solamente da ricorrere ai metodi già usati per dimostrare il teorema del § 1 applicandoli a un altro sistema di equazioni *equivalente* al sistema (1'); cioè un secondo sistema le cui soluzioni sono soluzioni del primo, e viceversa. Questo altro sistema si scrive:

$$(1'') \quad u_s(x) = \sum_{i=1}^{p} b_{is}\,\varphi_i(x) + \int_x^\infty \left\{ \sum_{k=1}^{p} u_k(\xi) \left[\sum_{i=1}^{p} \lambda_i\, b_{is}\, K_{i,k}(x\,,\xi) \right] \right\} d\xi\,,$$

dove le b_{is} sono i cofattori delle a_{is} divisi per il valore del determinante Δ, e perciò sono indipendenti dalle λ_i, e tali che il determinante

$$\frac{1}{\Delta} = \begin{vmatrix} b_{11} & b_{12} & \cdot & \cdot & \cdot & b_{1p} \\ b_{21} & b_{22} & \cdot & \cdot & \cdot & b_{2p} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ b_{p1} & b_{p2} & \cdot & \cdot & \cdot & b_{pp} \end{vmatrix}$$

non s'annulla.

Nel caso del sistema (1'), come in quello del sistema col limite degli integrali finito [1], possono invertirsi gli integrali in termini finiti rispetto alle $\varphi_i(x)$. Per questo scopo conviene introdurre un parametro positivo λ e scrivere il sistema (1'') nel seguente modo:

$$(\alpha) \qquad u_s(x) = \psi_s(x) + \lambda \int_x^\infty \sum_{k=1}^{p} \{ G_{s,k}(x\,,\xi)\, u_k(\xi) \}\, d\xi\,,$$

[1] V. Volterra, Rend. della R. Accad. dei Lincei, serie 5ª, 1° sem., fasc. 5, 1896.

in cui

$$(\beta)\qquad \begin{cases} \psi_s(x) = \sum_{i=1}^{p} b_{is}\,\varphi_i(x) \\ G_{s,k}(x\,,y) = \frac{1}{\lambda}\sum_{i=1}^{p} \lambda_i\, b_{is}\, K_{i,k}(x\,,y)\,, \end{cases}$$

dove per $|\lambda_i| \leqq \lambda$ si ha

$$\int_x^\infty |G(x\,,\xi)|\,d\xi \leqq M'\,,$$

essendo la M' indipendente dalla λ. La soluzione per $\lambda < \lambda_0$, dove la λ_0 dipende dalla M', può scriversi nella forma

$$(2')\quad u_s(x) = \psi_s(x) - \lambda\int_x^\infty \sum_{k=1}^{p} g_{s,k}(x\,,\xi)\,\psi_k(\xi)\,d\xi\,,\qquad s=1\,,2\,,\dots\,,p\,,$$

in cui

$$\begin{cases} g_{s,k}(x\,,y) = -\sum_{n=1}^{\infty} \lambda^{n-1}\, G^{(n)}_{s,k}(x\,,y) \\ G^{(1)}_{s,k}(x\,,y) = G_{s,k}(x\,,y) \qquad \text{per } n=1\,, \\ G^{(n)}_{s,k}(x\,,y) = \sum_{k'=1}^{p}\int_x^y G^{(n-i)}_{s,k'}(x\,,\xi)\,G^{(i)}_{k'k}(\xi\,,y)\,d\xi \end{cases}$$

(quando $i = 1\,,2\,,\dots n-1$) per $n > 1$.

Per conseguenza le funzioni $g_{s,k}(x\,,y)$ soddisfano alle equazioni [1]

$$g_{s,k}(x\,,y) + G_{sk,}(x\,,y) = \lambda\sum_{k'=1}^{p}\int_x^y G_{s,k'}(x\,,\xi)\,g_{k'k}(\xi\,,y)\,d\xi$$

$$= \lambda\sum_{k'=1}^{p}\int_x^y g_{s,k'}(x\,,\xi)\,G_{k'k}(\xi\,,y)\,d\xi\,;$$

e in virtù di queste sono definite unicamente. Il parametro λ, come risulta dalle (α) (β) e come è facile verificare, sparisce dalle formule precedenti.

6. Nel sistema (1′) non è necessario che le $a_{s,k}$ siano costanti. Possono essere funzioni continue qualsiasi, purchè finite (in valore assoluto minore di una certa costante) e tali che il loro determinante Δ non s'annulli.

[1] Sono in sostanza le equazioni che si trovano nel loc. cit. [7], pag. 183.

Fisica terrestre. — *Il terremoto Laziale del 10 aprile 1911.* Nota di G. Agamennone, presentata dal Socio E. Millosevich.

Dopo la scossa di terremoto piuttosto forte (grado IV-V della scala « Mercalli ») avvertita in Roma nel pomeriggio del 31 agosto 1909 e che certamente non ebbe origine nei Colli Laziali, niuna altra scossa era stata sentita nella capitale d'Italia. Ma ecco che la mattina del 10 aprile scorso, verso le $10^h 44^m$, una sensibile scossa fu avvertita da moltissimi, specialmente ne' piani superiori delle case e ne' quartieri alti. Da notizie da me raccolte e da quelle pubblicate nei giornali cittadini, si può concludere questa volta che la forza del movimento sismico ha variato in Roma dal III al IV grado, secondo i punti della città e le condizioni speciali in cui si trovavano le persone. Per il fatto che da molti si era percepita distintamente la componente verticale del movimento, si pensò subito che l'origine del medesimo non dovesse trovarsi molto lungi dalla Capitale; ed infatti, poco dopo si seppe per telefono e per telegrafo che una forte scossa era avvenuta nei Colli Laziali. Anzi, nei primi momenti, si era esagerato assai sull'importanza della stessa, tanto che si parlava di case crollate in qualche villaggio, ciò che mi indusse a recarmi immediatamente sui luoghi. Ma, fortunatamente, tutto si limitò a danni più o meno lievi; ed io vado a riassumere non solo le notizie che io stesso ebbi a raccogliere nel medesimo giorno ed in altri successivi nei Castelli Romani, ma anche quelle numerose pervenute al R. Ufficio centrale di Meteorologia e Geodinamica e poste cortesemente a mia disposizione dal sig. direttore di detto ufficio.

Dappoichè la massima intensità (grado VI e forse anche VI-VII) si è avuta in quasi tutti i Castelli Romani, che da Montecompatri per Marino [1] vanno ad Albano, ed una uguale intensità fu sperimentata a Rocca di Papa e nelle stazioni ferroviarie di Ciampino [2] e di Galleria (sotto Frascati), e di più fu udito un rombo immediatamente prima o contemporaneamente alla scossa, è probabile che l'epicentro della medesima sia stato sul versante NW del Vulcano Laziale. Le località più lontane conosciute, ove il movimento si propagò più o meno affievolito, sono: verso N, *Rieti* (km. 70 c.); verso ENE, *Subiaco* (km. 40 c.); verso E, *Anagni* (km. 45 c.); verso SE, *Piperno* (km. 60 c.); verso S, *Anzio* e *Nettuno* (km. 40 c.); verso SW, *Prat-*

[1] Un contadino che stava lavorando in campagna presso Marino assicurò d'aver visto, durante la scossa, saltellare la terra sciolta fino a quasi 10 centimetri di altezza.

[2] Dopo la scossa, giunse fangosa per 24 ore l'acqua potabile proveniente dalla stazione superiore *Galleria* più verso Frascati.

tica di Mare (km. 20); verso W, neppure fino al littorale, poichè pervennero notizie negative da *Fiumicino* (km. 30 c.) e da *Palo* (km. 45 c.); verso NW, *Cerveteri* (km. 50 c.), *Bracciano* (km. 50 c.) e *Sutri* (km. 60). L'area scossa presenta dunque la massima lunghezza di km. 120 c. in direzione NW-SE (Sutri-Piperno) ed una larghezza massima di km. 60 c. in senso quasi trasversale (Subiaco-Prattica di M.); sicchè nell'ipotesi di una figura ellittica, si avrebbe una superficie totale di km.^{2} 5700 c..

La minor propagazione verso il NE e l'oriente può essere stata causata dalla presenza dell'enorme massa dell'Appennino, il quale ha assorbito gran parte dell'energia sismica ed ha fatto sì che, nonostante la notevole elasticità delle rocce onde è costituito, il movimento si propagasse troppo affievolito nelle vallate del Salto, del Turano e del Liri, per essere avvertito dai villaggi sparsi lungo le medesime. Ancora una più evidente limitazione si trova in direzione opposta, e può essere spiegata, come in altri casi consimili, con la poca elasticità del terreno quaternario che si estende fino al Tirreno. Ma, a parer mio, queste anomalie nella propagazione sensibile della scossa starebbero a provare, come varie volte ho avuto occasione di esporre, che la profondità dell'ipocentro non ha dovuto essere notevolissima e tale da raggiungere strati assai elastici e capaci di trasmettere, essi stessi, assai lungi le onde sismiche. La profondità del centro di scuotimento fu tuttavia sufficiente per far sì che la scossa fosse sentita con poca diversità sopra un percorso d'una dozzina di chilometri, quanti ne corrono da Montecompatri per Marino ad Albano (1).

La posizione dell'epicentro nel versante NW del Vulcano Laziale si accorderebbe bene con la circostanza che la scossa fu giudicata prima sussultoria e poi ondulatoria, o prevalentemente sussultoria, non solo in tutti i Colli Laziali ed a Ciampino, ma perfino in località distanti una trentina di chilometri dal supposto epicentro. E se in alcune poche meno distanti, per esempio anche in Roma, il movimento fu da alcuni giudicato prettamente ondulatorio, ciò può spiegarsi facilmente col fatto che la prima fase sussultoria potè sfuggire all'osservatore. In molte altre località poi, tutte realmente più distanti, la scossa fu definita addirittura ondulatoria.

La posizione dell'epicentro, sopra supposta, s'accorderebbe anche abbastanza con il modo con cui restarono circoscritte due lievi repliche: l'una intorno a $11^h 58^m \frac{1}{2}$ e l'altra verso le $13^h 24^m \frac{1}{2}$ dello stesso giorno (2).

(1) Questa notevole lunghezza dell'area *macrosismica* potrebbe far pensare ad una forma assai allungata dell'ipocentro, se tale ipotesi non fosse resa poco probabile dal fatto che la scossa fu sentita presso a poco con la stessa intensità tanto a Rocca di Papa, quasi nel centro del Vulcano Laziale, quanto a Ciampino alla base del medesimo e che dista una diecina di chilometri da Rocca di Papa.

(2) In verità, le repliche furono ben più numerose, ma così tenui, che tranne le due ora accennate e che furono pure registrate a Roma (Coll. Rom.), riuscirono ovunque inos-

La prima fu così insignificante da essere appena avvertita a Rocca Priora, Montecompatri, Grottaferrata, Frascati e Castelgandolfo, e non è ben certo se lo fu a Marino, Ariccia, Genzano e Ciampino; passò però inosservata a Rocca di Papa, Albano, Nemi, Civitalavinia e Velletri. La seconda fu meno lieve e venne segnalata non solo in tutti i villaggi del Vulcano L., ad eccezione delle tre ultime località testè citate, ma anche a Tivoli (km. 25 c.) e forsanco a Roma (km. 18 c.) (1) ed a Genazzano (km 30 c.) (2).

Ed ora passo ad esporre i principali risultati avutisi in questa occasione tanto dai numerosi strumenti del R. Osservatorio Geodinamico di Rocca di Papa, da me diretto, quanto da un modesto sismografo che funziona in Roma fin dall'agosto 1909, sotto la mia sorveglianza e precisamente nell'atrio del R. Ufficio Centrale di Met. e Geod. al Collegio Romano, al quale appartiene.

A Rocca di Papa, l'ora precisa dell'inizio della perturbazione sismica, avutasi concordemente non solo dai microsismografi, ma anche dagli svariati sismoscopi più sensibili, è $10^h43^m39^s$, mentre a Roma l'inizio del sismogramma corrisponde esattamente a $10^h43^m41^s$. Nessun dubbio quindi che l'epicentro deve essere stato più vicino a Rocca di Papa che a Roma, ciò che viene a confermare le conclusioni a cui già siamo giunti per altra via.

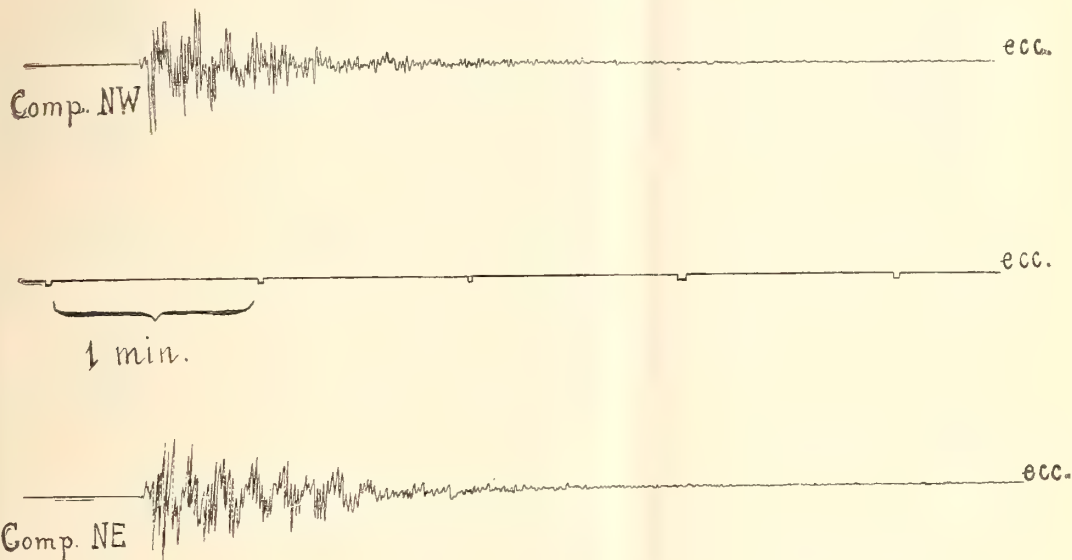
Circostanza importante è stata quella che nei sismogrammi di Rocca di Papa s'è avuto un subitaneo e fortissimo rinforzo circa un secondo dopo, cioè a $10^h43^m40^s$, tanto che gli stili dei microsismografi, a questo istante, vennero sbalzati via dalla violenza del movimento. A Roma, il rinforzo è avvenuto soltanto tre secondi dopo l'inizio della registrazione, cioè a $10^h43^m44^s$; ma quivi, sia per la minore sensibilità dello strumento, sia per la maggiore lontananza dall'epicentro, gli stili non sono caduti ed hanno seguitato benissimo a tracciare le successive onde sismiche, come si può giudicare dall'annesso

---

servate. Queste ultime, una ventina, si protrassero fin verso le 23^h dello stesso giorno, e poterono essere registrate a Rocca di Papa, grazie ad un potente microsismografo con massa pendolare di kg. 1500 e dotato di un ingrandimento di più che 300 volte e perciò decuplo di quello esistente nel modesto sismografo di Roma.

(1) Alle 12^h20^m, secondo il *Giornale d'Italia*, e verso le $12^h\,^1/_2$ secondo *La Tribuna*, i detenuti di « Regina Coeli » tumultuarono una seconda volta per una nuova scossa da essi sentita. Non è improbabile che si tratti, invece, della replica delle $13^h24^m\,^1/_2$.

(2) Il relatore dice che si ebbe una replica mezz'ora dopo la scossa delle $10^h\,^3/_4$, cioè dunque intorno alle $11^h\,^1/_4$. Poichè di questa replica non si fa menzione in alcuna altra località, non è impossibile che si tratti della scossa delle $11^h58^m\,^1/_2$ e più probabilmente dell'altra meno lieve delle $13^h24^m\,^1/_2$, a meno che non siasi in presenza di una scossa affatto locale per Genazzano.

fac-simile del sismogramma [1]. Se supponiamo, come è probabilissimo, che il brusco rinforzo sia dovuto all'arrivo d'altra specie d'onde meno veloci, che costituiscono la così detta seconda fase dei tremiti preliminari, anche la differenza di un paio di secondi nella durata della prima fase a Rocca di Papa ed a Roma sta a provarci, una volta di più, che l'epicentro deve trovarsi più vicino alla prima che non alla seconda località.

Se ci basiamo sulla recentissima tabella del dott. C. Zeissig [2], direttore della stazione sismica di Jugenheim, presso Darmstadt, la quale fornisce a colpo d'occhio la distanza dell'epicentro da una data località in funzione appunto della durata della prima fase dei tremiti preliminari ivi registrati, troviamo per Rocca di Papa una distanza dall'epicentro di 10 km. in corrispondenza del ritardo di 1^s, e per Roma di ben 30 km. in corrispondenza del ritardo di 3^s. Poichè il sismografo di Roma dista dall'Osservatorio di Rocca di Papa per circa 24 km., evidentemente non si può ammettere, in base alle due predette distanze, che l'epicentro cada tra le due località. Quindi non resterebbe ad ammettere che l'epicentro cadesse a destra o a sinistra della retta congiungente le medesime e precisamente in uno dei due

(1) Il sismografo è a pendoli orizzontali, con massa di kg. 50 e dotati di un periodo oscillatorio proprio di c. $8^s \frac{1}{2}$. L'ingrandimento è di 30 a 1.

(2) *Differenz der Laufzeiten für die beiden Vorläuferwellen eines Erdbebens* nach den von E. Wiechert und K. Zoeppritz berechneten und vom Geophysikalischen Institute Göttingen als Tabelle herausgegebenen Laufzeiten, zusammengestellt, ausgeglichen und graphisch interpolirt von C. Zeissig-Jugenheim. Von der K. Russ. Acad. d. Wiss. in St.-Petersburg auf Antrag des Fürsten B. Galitzin herausgegeben.

punti d'intersezione dei due cerchi: l'uno con centro in Rocca di Papa e con raggio di 10 km., l'altro con centro in Roma e con raggio di 30 km. Orbene, uno dei punti cadrebbe presso Civitalavinia, dove la scossa fu giudicata prevalentemente ondulatoria e d'una intensità tutto al più del grado V, e ad una notevole distanza da Ciampino e dal gruppo di tuttti gli altri Castelli Romani, in cui l'energia sismica fu ben maggiore. L'altro punto cadrebbe a 4-5 km. ad oriente di Rocca Priora, e precisamente quasi nel centro di un triangolo ai cui vertici si trovano questa località ed i vicini villaggi di Zagarolo e Labico. Ora è da osservare che già a Rocca Priora l'intensità è stata alquanto minore per rispetto alle altre situate sul versante NW; e sebbene all'Uff. Centr. di Met. e Geod. non sia pervenuta alcuna notizia proprio dagli altri due villaggi, pure se l'epicentro fosse stato realmente più vicino ai medesimi, nessun dubbio che la scossa vi avrebbe prodotto danni meno lievi, e ciò presto o tardi sarebbe giunto a conoscenza. Questo modo di vedere è avvalorato dalla circostanza che alla vicina Palestrina la scossa fu soltanto ondulatoria e certamente non superò il grado V. È giuocoforza dunque ammettere errate le due posizioni dell'epicentro che risultano dalla tabella del Zeissig, evidentemente insufficiente pel nostro caso, sebbene la medesima rappresenti quanto di meglio oggi si possegga per simili ricerche.

Vediamo ora di procedere, noi stessi, alla ricerca dell'epicentro, basandoci unicamente sui dati orarî di Roma e Rocca di Papa, cioè senza neppure conoscere la velocità superficiale di propagazione delle due specie di onde che hanno prodotto l'inizio ed il brusco rinforzo nelle registrazioni sismiche.

Prendiamo per origine del sistema di coordinate cartesiane ortogonali proprio una delle due località (A), per es. la più lontana dell'epicentro E, e per asse delle ascisse la retta che la unisce all'altra località B; poniamo $AB = d$; indichiamo con t_A e t_B i tempi impiegati dalle onde di maggiore velocità (V_1) e con θ_A e θ_B quelli occorsi alle onde di minor velocità (V_2) per percorrere rispettivamente le distanze AE e BE. Evidentemente si avrà:

$$\left.\begin{array}{l}\sqrt{x^2+y^2}=V_1\,t_A\\ \sqrt{x^2+y^2}=V_2\,\theta_A\end{array}\right\}(\alpha)\quad,\quad\left.\begin{array}{l}\sqrt{(d-x)^2+y^2}=V_1\,t_B\\ \sqrt{(d-x)^2+y^2}=V_2\,\theta_B\end{array}\right\}(\beta)$$

$$\frac{\theta_A-t_A}{\theta_B-t_B}=\frac{\sqrt{x^2+y^2}}{\sqrt{(d-x)^2+y^2}}\quad\Big\}\ (\gamma)$$

Questa equazione rappresenta una curva del 2° grado la quale costituisce il luogo geometrico di tutti i punti che, considerati quali epicentro, soddisfano alle condizioni date. Ma per il fatto che il 1° membro è una quan-

tità costante K, ed il 2° indica il rapporto tra le distanze dell'epicentro dalle due località, si vede subito che quella curva deve essere una circonferenza [1].

Sebbene nel nostro caso i tempi t_A, t_B, θ_A, θ_B siano affatto sconosciuti (e per conoscerli sarebbe necessaria l'ora all'epicentro), pure le differenze $\theta_A - t_A$ e $\theta_B - t_B$ sono perfettamente note. Con tutto ciò, il problema è indeterminato, poichè esistono, come è stato già detto, infiniti punti, in cui originandosi i due sistemi d'onde, queste ultime potrebbero giungere, dotate di velocità diverse, alle due località sempre alle stesse ore [2]. Il problema, per due sole località, non è dunque determinato. Per determinarlo occorre aggiungere un'altra condizione, come si può vedere dai seguenti esempî, scelti tra i più semplici:

1) Nell'ipotesi che l'epicentro cada sulla AB, cioè quando $y = 0$, la (γ) si riduce semplicemente a

$$\frac{\theta_A - t_A}{\theta_B - t_B} = \frac{x}{d - x} \quad \text{da cui} \quad x = d\,\frac{\theta_A - t_A}{\theta_A - t_A + \theta_B - t_B},$$

cioè la distanza AE, mentre $BE = d - AE$.

2) Supponendo che E si trovi proprio sopra la retta che passi per B e risulti normale ad AB, nel qual caso $x = d$, la (γ) si riduce a

$$\frac{\theta_A - t_A}{\theta_B - t_B} = \frac{\sqrt{d^2 + y^2}}{y} \quad \text{da cui} \quad y = d\,\frac{\theta_B - t_B}{\sqrt{(\theta_A - t_A)^2 - (\theta_B - t_B)^2}}$$

e così si conosce la distanza AB, e quindi facilmente l'altra distanza $AE = \sqrt{d^2 + AB^2}$.

[1] È appunto il teorema dovuto ad Apollonio e che suona così: Tutti i punti, la cui distanza da due punti hanno un dato rapporto, giacciono sulla circonferenza che divide ad angolo retto il segmento dei due punti dati internamente ed esternamente nel dato rapporto.

Nell'ipotesi fatta di $AE > BE$ sarà $K > 1$, e col variare di K si avrà un fascio di siffatte circonferenze che racchiuderanno tutte il punto B. Nell'ipotesi opposta, sarà $K < 1$ e si avrà un altro fascio di circonferenze che racchiuderanno, invece, il punto A. Nell'un caso e nell'altro il raggio delle circonferenze andrà crescendo man mano che K si avvicina all'unità, e nel caso limite di $K = 1$, il luogo geometrico diventa la retta che biseca ad angolo retto il segmento AB. L'equazione (γ) si riduce, infatti, a $x = \frac{d}{2}$ che rappresenta la retta anzidetta, dai cui punti, considerati quali epicentro, partendo le onde sismiche, arriverebbero nello stesso tempo alle due località.

[2] È da riflettere che il problema risulterebbe sempre determinato, quando si avessero i dati orarî di tre località anzichè di due soltanto, poichè in tal caso, combinando due a due le tre località, si avrebbero tre circonferenze le quali debbono necessariamente avere un punto in comune, l'epicentro cercato.

3) Se si suppone che l'epicentro si trovi anche sulla circonferenza che ha per diametro AB, e la cui equazione è $xd = x^2 + y^2$, allora l'epicentro costituisce il vertice dell'angolo retto nel triangolo ABE e si trova:

$$\frac{\theta_A - t_A}{\theta_B - t_B} = \frac{\sqrt{xd}}{\sqrt{d^2 - xd}}, \quad \text{da cui } x = d \frac{(\theta_A - t_A)^2}{(\theta_A - t_A)^2 + (\theta_B - t_B)^2},$$

cioè la proiezione di AE sulla AB, conosciuta la quale, ed essendo noto il rapporto K, si trova subito $y = (d - x)$ K e quindi ambo le distanze AE e BE.

Poichè nel caso nostro la distanza (d) del Collegio Romano dall'Osservatorio di Rocca di Papa è di c. 24^{km}, $\theta_A - t_A = 3^s$ (Roma), $\theta_B - t_B = 1^s$ (Rocca di Papa), nel 1° esempio si avrà AE $= 18^{km}$, BE $= 6^{km}$ nell'ipotesi che E cada tra A e B, e AE $= 36^{km}$ e BE $= 12^{km}$ nell'ipotesi che E cada fuori di AB dalla parte di B; nel 2° esempio, si avrà AE $= 25^{km},455$ c. e BE $= 8^{km},485$ c.; nel 3° esempio AE $= 22^{km},768$ c. e BE $= 7^{km},589$ c. In tutti questi esempî K $= 3$.

Ora, di questi casi contemplati, è precisamente il 1° quello che si accorda abbastanza bene coll'ipotesi dell'epicentro al NW del Vulcano Laziale, nel qual caso appunto Roma, l'epicentro e Rocca di Papa vengono a trovarsi prossimamente in linea retta. E poichè, dai nostri calcoli, l'epicentro verrebbe a cadere a 6^{km} da Rocca di Papa verso Roma, il medesimo rimarrebbe a ponente di Marino e Grottaferrata e circa a metà strada tra queste due località e la stazione ferroviaria di Ciampino.

Rimando ad un'altra Nota il calcolo della velocità di propagazione delle due specie d'onde sismiche.

Chimica. — *Sopra alcuni derivati dell'ossiidrochinone* [1]. Nota IV di G. Bargellini e Ermanno Martegiani, presentata dal Socio E. Paternò.

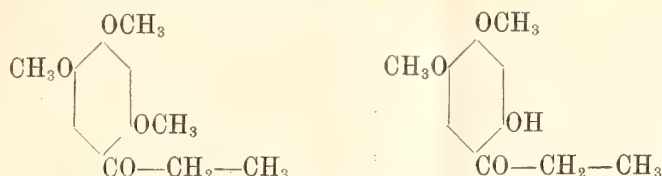
In una Nota precedente di uno di noi [2] furono descritti il metodo di preparazione e le proprietà del 2-4-5-trimetossi-propiofenone e di alcuni suoi derivati (ossima e semicarbazone).

Avendo avuto occasione di preparare di nuovo questo composto, noi studiammo il prodotto secondario della reazione, solubile negli alcali, che sempre si forma quando l'ossiidrochinon-trimetiletere reagisce col cloruro di propionile in presenza di cloruro di alluminio sublimato. Questo prodotto è un etere dimetilico corrispondente al trimetossi-propiofenone descritto e, ammessa

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

(2) Bargellini, Atti R. Acc. Lincei, (5) 20, (1) 22, (1911).

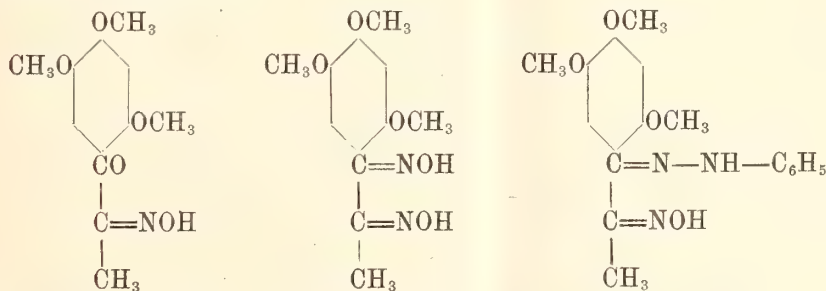
per questo la formula di 2-4-5-trimetossi-propiofenone, è da attribuirgli la formula di 4-5-dimetossi-2-ossi-propiofenone

OCH_3 / CH_3O / OCH_3 / $CO-CH_2-CH_3$ $\qquad$ OCH_3 / CH_3O / OH / $CO-CH_2-CH_3$

per analogia con molte altre reazioni conosciute, nelle quali l'azione saponificante del cloruro di alluminio si esplica di preferenza sul metossile in posizione orto alla catena laterale.

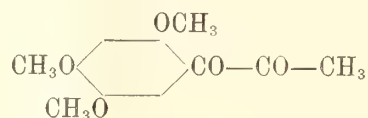
Una dimostrazione sperimentale della costituzione di questi due derivati del propiofenone non ci è possibile darla per ora. Abbiamo cercato di dimostrare la posizione della catena laterale rispetto ai tre metossili nel trimetossi-propiofenone, facendone l'ossidazione, colla speranza di ottenere acido asaronico, come già era stato ottenuto dal trimetossi-acetofenone, ma l'ossidazione col permanganato non ci dètte buoni risultati. Anche facendo l'ossidazione con bromo e idrato sodico, riottenemmo tutto il trimetossi-propiofenone inalterato. Questo fatto è da mettersi in rapporto con una osservazione di Störmer e Wehln (1), i quali notarono che certi chetoni del tipo $R-CO-CH_2-CH_3$ non vengono ossidati dall'ipoclorito di sodio, al contrario dei composti analoghi del tipo $R-CO-CH_3$.

La capacità di essere o no ossidati dall'ipoclorito o dall'ipobromito di sodio potrebbe forse essere un mezzo per distinguere i chetoni $R-CO-CH_2-CH_3$ dai chetoni $R-CH_2-CO-CH_3$, i quali, come dimostrò Wallach (2), vengono facilmente trasformati dall'ipobromito di sodio in acidi $R-CH_2-COOH$ e acidi $R-COOH$.

Noi abbiamo allora tentato un'altra via per giungere dal trimetossi-propiofenone ad un prodotto di ossidazione che ne dimostrasse la struttura. Per trattamento del trimetossi-propiofenone con nitrito d'amile, abbiamo ottenuto un isonitroso-trimetossi-propiofenone (e da questo una diossima e anche un'ossima-fenilidrazone):

OCH_3 / CH_3O / OCH_3 / CO / $C{=}NOH$ / CH_3 $\qquad$ OCH_3 / CH_3O / OCH_3 / $C{=}NOH$ / $C{=}NOH$ / CH_3 $\qquad$ OCH_3 / CH_3O / OCH_3 / $C{=}N-NH-C_6H_5$ / $C{=}NOH$ / CH_3

(1) Störmer e Wehln, B., 35, 3552 (1902).
(2) Wallach A., 332, 325 e 333, (1904).

Da questi composti, per ebollizione con acidi diluiti, abbiamo tentato di ottenere il dichetone corrispondente

$$\mathrm{(CH_3O)_3C_6H_2{-}CO{-}CO{-}CH_3}$$

per trattarlo poi con H_2O_2, secondo le indicazioni di Hollemann [1], e scinderlo così in acido acetico e (probabilmente) acido asaronico. Ma per ora non ci è riescito di ottenere in maniera sicura questo dichetone.

Perciò, mentre continuiamo le nostre ricerche per dare una dimostrazione sperimentale della costituzione del nostro trimetossi-propiofenone, rendiamo noti intanto i tentativi, sebbene di esito negativo, che abbiamo fatti finora, e descriviamo i composti ottenuti.

È interessante notare che la diossima dà con acetato di nichel un bel precipitato rosso cristallino, con cloropalladito di ammonio un prodotto insolubile cristallino di colore giallo chiaro, e con solfato ferroso in presenza di piridina una intensa colorazione rossa e precipitato rosso: reazioni queste che, secondo le ricerche di Tschugaeff [2], sono caratteristiche delle sindiossime, e tale è quindi da ritenersi la nostra.

L'ossima-fenilidrazone invece non dà alcuna reazione coi medesimi reattivi. Resta però il dubbio (per la cui risoluzione sarebbero necessarie speciali ricerche) se ciò avvenga perchè la nostra ossima-fenilidrazone non ha la configurazione sin oppure perchè le ossime-fenilidrazoni di questo tipo non sono capaci di dare composti complessi col nichel, col palladio e col ferro bivalenti.

Parte sperimentale.

Etere trimetilico dell'ossiidrochinone. — Il metodo di preparazione di questa sostanza, indicato da Schüler [3], se costituisce un enorme vantaggio sull'antico metodo di Will [4], presenta molti inconvenienti, fra i quali il principale è la inevitabile formazione di esametossi-bifenile che fa diminuire di molto la rendita. Tentammo prima, ma senza vantaggio, di eseguire l'eterificazione dell'ossiidrochinone con solfato dimetilico in corrente di CO_2.

Considerando poi che l'esametossi-bifenile si forma per ossidazione in presenza di alcali, ripetemmo l'operazione cercando di evitare l'eccesso di alcali: a tale scopo applicammo con buon successo il seguente metodo di

(1) Hollemann, Rec., 23, 170 (1904).
(2) Tschugaeff, Zeitsch. anorg. Chem., 46, 155 (1905); idem, B., 41, 1678 (1908).
(3) Schüler, Arch. Pharm., 245, 268.
(4) Will, B., 21, 612 (1888).

preparazione con il quale ci partimmo, invece che dall'ossiidrochinone, dal suo triacetil-derivato (che si può avere dal chinone col metodo di Thiele) [1], evitando così perdite nella saponificazione di questo.

Gr. 20 di ossiidrochinon-triacetato furono disciolti in una mescolanza di cc. 40 di alcool metilico e cc. 70 di solfato dimetilico (poco più di 3 molecole). A questa soluzione fu aggiunta poco per volta una soluzione di gr. 60 di idrato sodico in 60 cc. d'acqua, agitando e raffreddando con una corrente di acqua per moderare l'energica reazione che avviene. Dopo qualche ora, quando il liquido è tornato alla temperatura ordinaria, si aggiungono 200 cc. di acqua, la quale fa separare una sostanza oleosa, di color giallo chiaro, che galleggia sul liquido. Si estrae con etere: l'etere si fa svaporare e il residuo si distilla, raccogliendo ciò che passa a 247°: non si forma affatto esametossi-bifenile.

La rendita è ottima: partendo da 100 gr. di chinone, ottenemmo gr. 200 di ossiidrochinon-triacetato, e da questo, col processo sopra indicato, gr. 120 di ossiidrochinon-trimetiletere.

Reazione col cloruro di propionile. — Gr. 30 di ossiidrochinon-trimetiletere furono fatti reagire in soluzione nel solfuro di carbonio con gr. 18 di cloruro di propionile e gr. 25 di cloruro di alluminio sublimato nelle condizioni descritte nella indicata Nota precedente, di uno di noi. Però, invece di far avvenire la reazione a freddo e impiegare così molto tempo, la eseguimmo riscaldando leggermente a b. m. Il prodotto della reazione è il medesimo: soltanto si forma una quantità un po' maggiore di etere dimetilico. Dopo 12 ore non si sviluppava più HCl. Dopo aver decantato il solfuro di carbonio, decomponemmo con acqua fredda, contenente poco acido cloridrico, la massa pastosa verde che è il prodotto della reazione, ed estraemmo poi con etere l'olio rossastro che si depositò. Dopo aver fatto svaporare l'etere, restò come residuo una sostanza oleosa che dopo breve tempo si solidificò (gr. 35).

Per separare l'etere dimetilico dall'etere trimetilico, facemmo digerire a b. m. per circa 2 ore questo prodotto greggio della reazione con una soluzione diluita di idrato sodico e, dopo raffreddamento, estraemmo con etere l'etere trimetilico che rimase indisciolto. Distillato il solvente, restò questo etere trimetilico bianco cristallino (gr. 24). La soluzione alcalina fu acidificata ed estratta con etere: fatto distillare l'etere, restò un residuo solido rossastro che è l'etere dimetilico (gr. 11).

4-5-dimetossi-2-ossi-propiofenone. — Si scioglie facilmente nell'alcool, nel benzolo, nel cloroformio, nell'acetone e nell'etere acetico. È solubile a caldo anche nell'etere di petrolio. Si scioglie discretamente nell'acqua bollente da cui per raffreddamento si deposita cristallizzato. La sostanza fu pu-

[1] Thiele, B., 31, 1247 (1898).

rificata facendola cristallizzare dall'alcool diluito. Giungemmo ad ottenerla in aghetti splendenti bianchi che cominciano a rammollirsi a 120° e fondono completamente a 124°-126°.

La sostanza fu seccata a 100° fino a peso costante, e analizzata:

Sostanza	gr. 0,2488 : CO_2 gr.		0,5729 : H_2O gr.		0,1487
Donde per cento	Trovato : C		62,79 : H		6,64
per $C_{11}H_{14}O_4$	Calcolato : C		62,85 : H		6,66

La sua soluzione acquosa si colora in verde col cloruro ferrico. Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione gialla verdastra.

Acetilderivato. — Fu preparato riscaldando a ricadere con una piccola fiamma gr. 2 di etere dimetilico con gr. 4 di acetato sodico fuso e cc. 20 di anidride acetica. Dopo 2 ore di riscaldamento, fu fatta distillare a pressione ridotta l'anidride acetica eccedente: il residuo fu ripreso con acqua, fu fatto bollire con carbone animale, e filtrato. Per raffreddamento si depositò una sostanza in aghetti bianchi, la quale fu purificata facendola cristallizzare più volte dall'alcool diluito. Fonde a 117°-118°.

La sostanza fu seccata a 100° fino a peso costante e analizzata:

Sostanza	gr. 0,2315 : CO_2 gr.		0,5254 : H_2O gr.		0,1314
Donde per cento	Trovato : C		61,89 : H		6,30
per $C_{13}H_{16}O_5$	Calcolato : C		61,90 : H		6,34

Questo acetilderivato del 4-5-dimetossi-2-ossi-propiofenone si scioglie nell'acqua bollente e nell'alcool: è facilmente solubile anche nel benzolo, nel cloroformio e nell'acetone. Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione gialla verdastra.

Benzoilderivato. — Ad una soluzione di etere dimetilico nell'idrato sodico fu aggiunto a poco a poco un eccesso di cloruro di benzoile, agitando continuamente. Dopo poco tempo si depositò una sostanza insolubile pastosa, che in breve divenne solida. Dopo averla lavata bene con idrato sodico, fu fatta cristallizzare più volte dall'alcool diluito, da cui l'ottenemmo pura in lunghi aghi lanosi bianchi, fusibili a 110°-111°. Dopo averla seccata a 100° fino a peso costante, fu analizzata:

Sostanza	gr. 0,2234 : CO_2 gr.		0,5633 : H_2O gr.		0,1161
Donde per cento	Trovato : C		68,76 : H		5,77
per $C_{18}H_{18}O_5$	Calcolato : C		68,78 : H		5,73

Questa sostanza è insolubile nell'acqua, ma si scioglie facilmente nell'alcool, nell'acetone, nel benzolo e nel cloroformio. Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione gialla verdastra.

2-4-5-trimetossi-propiofenone. — Si può ottenere ancora sciogliendo nell'idrato sodico l'etere dimetilico precedentemente descritto e aggiungendo alla soluzione solfato dimetilico in leggero eccesso sulla quantità calcolata. Dopo aver agitato per poco tempo, si depositò l'etere trimetilico bianco cristallizzato, fusibile a 106°-108°, con tutte le proprietà già descritte da uno di noi.

Ne preparammo di nuovo il *semicarbazone* aggiungendo una soluzione acquosa di cloridrato di semicarbazide (gr. 0,8) e acetato di sodio (gr. 1,4) ad una soluzione di trimetossi-propiofenone (gr. 1,4) in poco alcool etilico. Lasciando svaporare il liquido in un essiccatore nel vuoto, si depositò il semicarbazone sotto forma di grossi cristalli scolorati, fusibili a 166°-167°, come il semicarbazone già descritto. Facendolo bollire con acido cloridrico diluito, questo semicarbazone venne saponificato facilmente: si depositò il trimetossi-propiofenone cristallizzato. fusibile a 106°-108°, che trasformammo in fenilidrazone.

Fenilidrazone del trimetossi-propiofenone. — Ad una soluzione alcoolica di gr. 1,2 di trimetossi-propiofenone fu aggiunta una soluzione di gr. 0,6 di fenilidrazina in poco acido acetico diluito. Si riscaldò il liquido per circa 3 ore a b. m. e si lasciò svaporare l'eccesso di alcool. Per raffreddamento si depositò cristallizzato il fenilidrazone che fu purificato facendolo cristallizzare dall'alcool diluito. È cristallino, bianco, leggermente giallognolo. Fonde a 113°.

Gr. 0,2069 di sostanza dettero cc. 16,4 di N misurati a 762 mm. e 23°.

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{22}O_3N_2$
N	8,91	8,91

La sostanza si scioglie facilmente nell'alcool, nell'acido acetico e nel benzolo. Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione gialla verdastra.

Azione del nitrito d'amile. — Gr. 2 di trimetossi-propiofenone furono disciolti in 15 cc. di alcool amilico insieme con gr. 1,1 di nitrito d'amile: alla soluzione furono aggiunti poi, goccia a goccia, 5 cc. di HCl conc. Si ebbe leggiero riscaldamento spontaneo che fu moderato raffreddando con una corrente di acqua. Dopo qualche tempo (variabile da 4 a 48 ore) la soluzione nell'alcool amilico, che era diventata di colore rosso, fu agitata più volte in un imbuto a rubinetto con una soluzione di idrato sodico. Così nell'alcool amilico rimase disciolto un po' di trimetossi-propiofenone, mentre il prodotto della reazione si disciolse nell'alcali colorandolo in giallo aranciato. Facendo passare una corrente di CO_2 nella soluzione alcalina, si depositò, poco per volta, una sostanza cristallina giallognola che fu purificata facendola cristallizzare più volte dall'alcool per aggiunta di acqua. Giungemmo ad ottenerla

in scagliette di leggero colorito giallo verdastro con punto di fusione costante 146°-148°.

Gr. 0,1779 di sostanza dettero cc. 8,7 di N misurati a 761 mm. e 16°.

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{15}O_5N$
N	5,67	5,53

Questa monossima si scioglie facilmente nell'alcool, nell'acetone, nel cloroformio e anche nell'acqua bollente. Nel benzolo è meno solubile.

Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione rossa aranciata.

La sua soluzione alcoolica si colora intensamente in rosso bruno quando si mescola con una soluzione alcoolica di acetato di nichel.

Diossima. — Gr. 0,8 della monossima precedentemente descritta furono disciolti in 40 cc. di alcool insieme con gr. 0,25 di cloridrato di idrossilammina e una goccia di acido cloridrico. Dopo aver scaldato per circa 4 ore a b. m. a ricadere, aggiungemmo 100 cc. di acqua: si depositò così la diossima in aghetti giallognoli che furono fatti cristallizzare più volte dall'acqua bollente. Per raffreddamento si depositò in aghi prismatici sempre un po' giallognoli, fusibili a 206°-207°.

Lo sostanza fu seccata a 100° e analizzata.

Gr. 0,2033 di sostanza dettero cc. 18,8 di N misurati a 764 mm. e 23°.

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{16}O_5N_2$
N	10,42	10,44

Si scioglie facilmente nell'alcool e nell'acetone, più difficilmente nel benzolo e nel cloroformio.

Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione aranciata. La sua soluzione alcoolica, mescolata con una soluzione alcoolica calda di acetato di nichel, dà un bel precipitato cristallino di color rosso vivo, che cristallizza inalterato dall'alcool o dall'acido acetico bollenti. Trattata con cloropalladito di ammonio, si deposita, per raffreddamento della soluzione calda, una sostanza cristallina di color giallo chiaro. La soluzione alcoolica della diossima, inoltre, mescolata con un eccesso di piridina, dà, con solfato ferroso sciolto nell'acqua, una intensa colorazione rossa e precipitato rosso.

Ossima-fenilidrazone. — Gr. 0,7 della monossima sopra descritta furono disciolti in poco alcool, e alla soluzione furono aggiunti gr. 0,35 di fenilidrazina sciolta in poco acido acetico diluito. Dopo breve riscaldamento a b. m. cominciò a separarsi dal liquido una sostanza cristallina la cui quantità andò a poco a poco aumentando, lasciando svaporare l'alcool. Dopo un'ora, si lasciò raffreddare il liquido, e si separò per filtrazione il prodotto che si era depositato. Questo fu purificato facendolo cristallizzare dall'acido acetico

diluito con egual volume di acqua. È una polvere cristallina bianca. Fonde a 246°-248°.

All'analisi dètte i seguenti risultati:

Gr. 0,2213 di sostanza dettero cc. 24,3 di N misurati a 763 mm. e 25°.

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{21}O_4N_3$
N	12,23	12,20

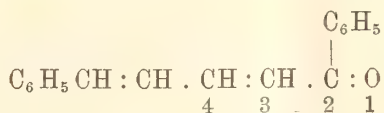
Si scioglie poco nell'acqua e nell'alcool anche bollente. È facilmente solubile nell'acetone e nel benzolo, meno nel cloroformio. Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione verde.

Non reagisce affatto nè coll'acetato di nichel nè col cloropalladito di ammonio.

Abbiamo fatto diversi tentativi per saponificare questo composto, come anche la monossima e la diossima precedentemente descritte: ma per ebollizione con acidi diluiti abbiamo ottenuto soltanto piccole quantità di una sostanza cristallina fusibile a 133°, della quale non ci siamo per ora occupati e che probabilmente non è il dichetone cercato.

Chimica. — *Azione dell'idrossilamina sui chetoni del tipo* R . CH : CH . CH : CH . CO . C_6H_5 (¹). Nota di R. Ciusa e A. Terni, presentata dal Socio G. Ciamician.

Nella prima Nota sullo stesso argomento uno di noi ha dimostrato come per azione del cloridrato di idrossilamina sul cinnamilidenacetofenone si ottiene come prodotto principale una sostanza la cui composizione corrisponde a quello di una molecola di cinnamilidenacetofenonossima più una molecola di idrossilamina (²). Siccome fra i prodotti secondarî della reazione si riuscì ad isolare un'idrossilaminossima isomera (³), così al prodotto principale fu dato il nome di α-cinnamilidenacetofenonidrossilaminossima.

Come è stato messo in evidenza in un'altra Nota precedente (⁴) la formazione dell'idrossilaminossima dal cinnamilidenacetofenone

$$\begin{array}{c} \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5CH:CH\,.\,\underset{4}{CH}:\underset{3}{CH}\,.\,\underset{2}{C}:\underset{1}{O} \end{array}$$

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Bologna.

(²) Questi Rendiconti, vol. XV, 2°, 455.

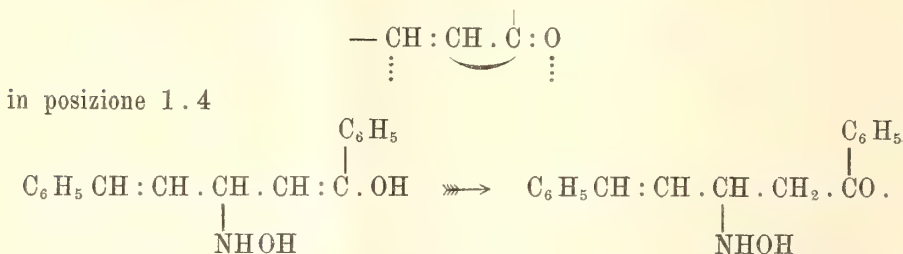
(³) R. Ciusa e A. Terni, questi Rendiconti.

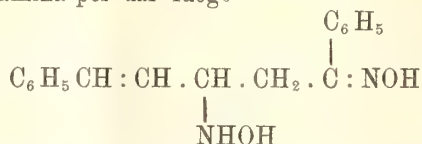
(⁴) R. Ciusa e A. Bernardi, questi Rendiconti.

avviene in diverse fasi. In una prima fase si addiziona idrossilamina al sistema dei due doppî legami coniugati

$$-CH:CH.\overset{|}{C}:O$$

in posizione 1 . 4

$$C_6H_5CH:CH.\underset{NHOH}{\underset{|}{CH}}.CH:\overset{C_6H_5}{\overset{|}{C}}.OH \longrightarrow C_6H_5CH:CH.\underset{NHOH}{\underset{|}{CH}}.CH_2.\overset{C_6H_5}{\overset{|}{CO}}.$$

Quest'idrossilamina, nella sua forma chetonica, reagisce con una seconda molecola di idrossilamina per dar luogo

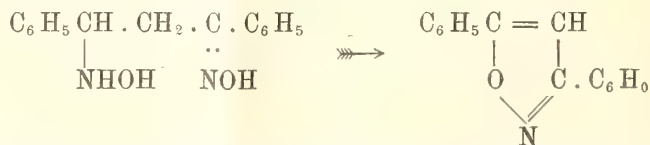
$$C_6H_5CH:CH.\underset{NHOH}{\underset{|}{CH}}.CH_2.\overset{C_6H_5}{\overset{|}{C}}:NOH$$

all'α-cinnamilidinacetofenonidrossilaminossima. Tale costituzione spetterà indubbiamente anche alla β-cinnamilidenacetofenonidrossilaminossima. La causa dell'isomeria dovrà essere ricercata con ogni probabilità nel doppio legame fra carbonio e azoto [1].

Secondo questa formula l'idrossilaminossima in questione dovrebbe manistare azione riducente, dovrebbe condensarsi colle aldeidi e nell'ossidazione dovrebbe dare acido benzoico.

Nella seconda Nota sullo stesso argomento furono messe in evidenza non solo le proprietà riducenti della sostanza in questione, ma anche l'azione fisiologica: l'azione fisiologica è paragonabile a quella della fenilidrossilamina ed idrossilamina stessa (l. c.). Condensata con aldeide benzoica fornisce un benzal derivato.

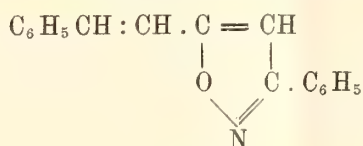
Per ossidazione con permanganato potassico in ambiente alcalino si ottiene *acido benzoico* assieme ad una sostanza $C_{17}H_{13}ON$.

La costituzione di questa sostanza s'intende facilmente qualora si pensi che Claus per ossidazione della benzalacetofenonidrossilaminossima ottiene il difenilisoosazolo [2].

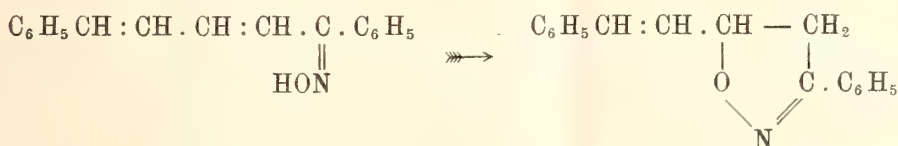
$$C_6H_5\underset{NHOH}{\underset{|}{CH}}.CH_2.\underset{NOH}{\underset{\cdot\cdot}{C}}.C_6H_5 \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5C = CH \\ | \quad\quad | \\ O \quad\quad C.C_6H_5 \\ \diagdown\;\diagup \\ N \end{array}$$

[1] Veramente oltre queste si potrebbero prendere in considerazione altre cause. La discussione non si potrà fare però finchè non sarà fatto lo studio della β-cinnomilidenacetofenonaidrossilaminossima; studio che mi propongo di fare nel prossimo anno accademico (R. Ciusa).

[2] A. Claus, I. f. prac. Chemie, *54*, 505.

Alla sostanza $C_{17}H_{13}ON$ spetterà la formula di costituzione

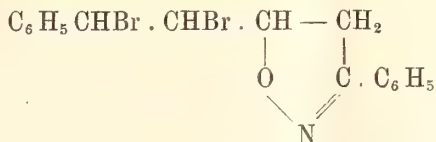
$$\begin{array}{l} C_6H_5CH:CH.C = CH \\ \qquad\qquad\quad | \qquad | \\ \qquad\qquad\quad O \qquad C.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad\ \ \diagdown \ \diagup\!\!\!\!\diagup \\ \qquad\qquad\qquad N \end{array}$$

e sarà da considerarsi come uno stirilfenilisoosazolo, formatosi dall'α-idrossilamina allo stesso modo come il difenilisoosazolo si forma dalla benzalacetofenonidrossilaminossima di Claus.

Per azione dell'acido nitroso in soluzione acetica sull'idrossilaminossima si ottiene una sostanza fondente a 124° della formula $C_{17}H_{15}ON$. Questa sostanza, che è isomera dell'ossima del cinnamilidenacetofenone, non si scioglie negli alcali ed è evidentemente il diidroisoosazolo formatosi per addizione interna dall'ossima;

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH:CH.CH:CH.C.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\ \ \| \\ \qquad\qquad\qquad\quad HON \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5CH:CH.CH - CH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\ | \\ \qquad\qquad\quad O \qquad C.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad\ \ \diagdown \ \diagup\!\!\!\!\diagup \\ \qquad\qquad\qquad N \end{array}$$

Ciò è tanto più probabile in quanto che questa sostanza è identica a uno dei prodotti secondarî che si ottengono nella reazione fra cinnamilidenacetofenone e cloridrato di idrossilamina in presenza di acetato sodico [1].

Come è noto in queste reazioni accanto all'idrossilaminossima ed alla ossima si formano sempre i diidroisoosazoli corrispondenti a quest'ultima: anzi in certe condizioni d'esperienza si forma quasi esclusivamente il diidroisoosazolo.

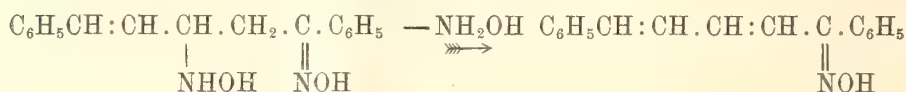
Questa sostanza fornisce in accordo colla sua costituzione un bibromuro.

$$\begin{array}{l} C_6H_5CHBr.CHBr.CH - CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\ | \\ \qquad\qquad\qquad\quad O \qquad C.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad\ \ \diagdown \ \diagup\!\!\!\!\diagup \\ \qquad\qquad\qquad\qquad N \end{array}$$

Dallo stirilfenilisoosazolo su descritto non siamo riusciti ad ottenere nessun prodotto d'addizione col bromo.

Assai rimarchevole si mostra il contegno dell'α-cinnamilidenacetofenonidrossilaminossima quando venga bollita con acido acetico al 90 % o con

[1] R. Ciusa e A. Terni, loc. cit. Data la piccolissima quantità di sostanza fondente a 124° che si ottiene anche quando si parte da grandi quantità di cinnamilidenacetofenone non si era potuto fare alcuna analisi della sostanza in questione.

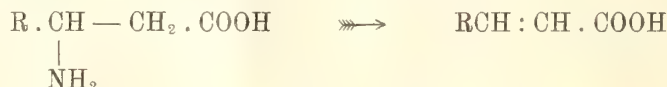
acidi minerali assai diluiti. In queste condizioni si elimina una sola molecola di idrossilamina e si ottiene l'α-ossima

$$\underset{\substack{|\\ NHOH}}{C_6H_5CH:CH.CH}.CH_2.\underset{\substack{\|\\ NOH}}{C}.C_6H_5 \xrightarrow{-NH_2OH} C_6H_5CH:CH.CH:CH.\underset{\substack{\|\\ NOH}}{C}.C_6H_5$$

Questo fatto spiega bene perchè nell'azione del cloridrato di idrossilamina senza acetato sodico sui chetoni non saturi non si ottengano le idrossilaminossime, ma semplicemente dei prodotti di natura ossimica, come pure spiega come il rendimento in α-idrossilaminossima, nella reazione fra cinnamilidenacetofenone e cloridrato di idrossilamina, diminuisca quando si faccia in soluzione molto concentrata. Anche in questo caso l'acido acetico che si mette in libertà scompone l'idrossilaminossima che si forma in una prima fase della reazione.

Ciò che è certamente degno di nota è il fatto in se stesso: la facilità con cui si elimina l'idrossilamina e si forma un doppio legame.

Il fatto che il composto non saturo sia più stabile del corrispondente prodotto saturo non è nuovo: il caso però che la molecola che si addizioni sia idrossilamina non è stato, per quanto sappiamo, ancora descritto.

I β-aminoacidi eliminano ammoniaca con formazione del corrispondente acido non saturo, ma solamente ad alta temperatura:

$$R.\underset{\substack{|\\ NH_2}}{CH} - CH_2.COOH \longrightarrow RCH:CH.COOH$$

Invece i β-ossiacidi eliminano l'acqua per semplice ebollizione con potassa [1] o con acido solforico diluito [2]

$$R.\underset{\substack{|\\ OH}}{CH}.CH_2COOH \longrightarrow RCH:CH.COOH$$

sicchè sotto questo punto di vista le idrossilaminossime si accostano più ai β-ossiacidi che ai β-aminoacidi.

Parte sperimentale.

Benzal-α-cinnamilidenacetofenonidrossilaminossima. — Si ottiene mescolando soluzioni alcooliche bollenti di benzaldeide (1 mol.) e idrossilaminossima (1 mol.). Si fa bollire a ricadere per un'ora. Per raffreddamento si

[1] Fittig. Annalen d. Chem., *283*. 58.

[2] S. Reformatsky, J. p. Chem., *1896*, 477.

separa una sostanza cristallina pulverulenta, che si purifica cristallizzandola dall'alcool.

gr. 0,1100 di sostanza fornirono gr. 0,3142 di CO_2 e gr. 0,0600 di H_2O
gr. 0,1840 di " " " 11,6 ccm. di N misurati a 15° e 758 mm.

$C_{24}H_{22}O_2N_2$	Calc.	C 77,83	H 5,94	N 7,57
	Trov.	" 77,87	" 6,05	" 7,83.

Questo benzol derivato è poco solubile nei solventi organici e fonde a 175°.

Ossidazione con permanganato. — A gr. 14 di idrossilaminossima sospesi in 100 ccm. di potassa al 10 % si aggiungono gr. 31 di permanganato (circa 3 atomi di ossigeno) sciolti nella più piccola quantità di acqua. Si riscalda a b. m. bollente e dopo quattro ore si filtra e si lava accuratamente il biossido di manganese rimasto sul filtro.

Dal liquido filtrato alcalino dopo concentrazione a piccolo volume si ha per aggiunta di acido cloridrico un precipitato cristallino che fu riconosciuto per *acido benzoico*. Contemporaneamente si sviluppano dei vapori nitrosi.

Il biossido di manganese rimasto nel filtro fu estratto con etere. Per diluizione della soluzione eterea si ha una sostanza cristallina bianca che fu purificala per cristallizzazione dell'alcool. All'analisi si ebbero dei numeri che corrispondono a quelli richiesti da uno stirilfenilisoosazolo.

gr. 0,1012 di sost. diedero gr. 0,3054 di CO_2 e gr. 0,0524 di H_2O
gr. 0,1442 di " " " 8,1 ccm. di N misurato a 28° e 756 mm.

$C_{17}H_{13}ON$	Calc.	C 82,59	H 5,26	N 5,66
	Trov.	" 82.30	" 5,75	" 6,10

Questa sostanza forma delle squamette lucenti incolore fondenti a 138°: è poco solubile a freddo in alcool ed in acido acetico assai solubile a caldo e solubilissima anche a freddo in etere, cloroformio e benzolo. Non si scioglie negli alcali.

Azione dell'acido nitroso. — Per aggiunta di nitrito sodico (1 mol.) sciolta nella più piccola quantità di acqua alla soluzione dell'idrossilamina in acido acetico glaciale tenuto a freddo con ghiaccio, si separa una sostanza cristallina che si purifica cristallizzandolo da poco alcool. All'analisi dà dei numeri che concordano con quelti richiesti da un isomero dello α-cinnamilidenacetofenonossima.

gr. 0,1784 di sost. diedero gr. 0,5395 di CO_2 e gr. 0,0995 di H_2O
gr. 0,1444 di " " ccm. 7,6 di N misurato a 31° e 761 mm.

$C_{17}H_{15}ON$	Calc.	C 81,92	H 6,02	N 5,62
	Trov.	" 82,34	" 6,18	" 5,71

Questa sostanza fonde a 124° ed è identica alla sostanza fondente a 124° descritta nella seconda Nota [1] fra i prodotti secondarî della reazione fra cinnamilidenacetofenone e cloridrato di idrossilamina in presenza di acetato sodico. Mescolate assieme le due sostanze fondono alla stessa temperatura. Questo stirildiidroisoosazolo è solubilissimo in etere, in cloroformio ed in acetone; è solubilissimo a caldo in alcool ed in acido acetico, meno a freddo.

Sciolto in cloroformio addiziona bromo: nella reazione non si nota formazione di acido bromidrico. Per evaporazione del solvente rimane una sostanza bianca che fu ricristallizzata dall'alcool.

gr. 0,1445 di sost. diedero gr. 0,2644 di CO_2 e gr, 0,0482 di H_2O
gr. 0,1566 di » » » 0,1461 di AgR

$C_{17}H_{15}ONBr_2$	Calc.	C 49,88	H 3,67	Br 39,12
	Trov.	» 50,00	» 3,71	» 39,07

Questo bibromoderivato forma degli aghetti incolori fondenti a 145°.

Per ebullizione dell'α-cinnamilidenacetofenonidrossilaminossima con acido acetico al 90 °/₀ per cinque minuti si ottiene, diluendo con acqua se occorre, l'α-ossima. Il miscuglio della sostanza ottenuto coll'ossima preparata a parte fonde alla stessa temperatura: 135° [2]. Lo stesso avviene se si porta alla ebullizione gr. 2 di idrossilaminossima sospesi in 50 ccm. di acido cloridrico normale. Dopo raffreddamento si filtra: la sostanza che rimane sul filtro ricristallizzato ripetutamente dall'alcool fonde a 135°. Il liquido filtrato contiene idrossilamina.

Chimica. — *Apparecchio a lavorazione continua per distillazioni frazionate nel vuoto.* Nota di L. Francesconi ed E. Sernagiotto, presentata dal Corrisp. L. Balbiano [3].

Occorre spesso nei laboratori di dover fare delle distillazioni frazionate nel vuoto. Cogli apparecchi ora in uso, l'operazione presenta delle difficoltà notevoli quando si tratti di dover distillare grandi quantità di liquido e di dover ricavare da esso numerose frazioni.

Infatti, esaminando gli apparecchi a tale uso adibiti, vediamo come l'apparecchio del Brühl, per esempio, che è il più usato, non permetta che il frazionamento di piccole quantità di liquido, poche centinaia di centimetri cubici, data la piccola capacità dei tubetti di raccolta, a meno di non usare

[1] R. Ciusa e A. Terni, loc. cit.

[2] R. Ciusa, questi Rendiconti, XV, II, 455.

[3] Lavoro eseguito nel R. Istituto di Chimica generale della R. Università di Cagliari.

un apparecchio di dimensioni gigantesche, poco pratico se si pensa che esso deve essere applicato a aspiratori ad acqua, quali sono quelli usati nei nostri laboratori. Gli altri apparecchi del Bredt. del Gautier, del Paulj, sono poco maneggevoli per il grande numero di palloni che richiedono qualora si vogliano avere numerose frazioni, e pel grande volume in cui l'aspiratore deve mantenere il vuoto, che d'altra parte è più difficile ottenere per le molteplici giunte in gomma o per i numerosi tappi che fanno parte dell'apparecchio. Tutti questi hanno poi in comune il grave inconveniente di non permettere all'operatore di regolare il frazionamento con altra guida che quella del termometro, che dà indicazioni abbastanza incerte, dato che la temperatura dei vapori dipende dalla maggiore o minore rapidità di ebullizione del liquido da distillare, e per il fatto che i limiti di temperatura di distillazione dei miscugli nel vuoto, sono assai più ristretti che non a pressione ordinaria.

Trattandosi, nel caso nostro, di frazionare molti litri di un'essenza e di ricavarne un grande numero di frazioni, dopo aver avuto esito poco sodisfacente cogli altri apparecchi, che ci fecero perdere oltre due mesi di tempo per ottenere solo delle frazioni mal distinte e in piccola proporzione, costruimmo l'apparecchio che illustriamo, che ci diede ottimi risultati, rispondendo completamente alle nostre esigenze per la sua semplicità e per la regolarità del suo funzionamento.

L'apparecchio è tale che permette una lavorazione continua e per grandi quantità di liquido.

Consta essenzialmente di un pallone, capace di circa cinque litri, riscaldabile a bagno-maria, chiuso da un tappo a due fori, per uno dei quali passa il deflemmatore, munito di termometro alla inserzione del tubo che conduce al refrigerante; per l'altro foro passa un sifone munito di robinetto e colla punta esterna rivestita da una reticella di platino che funziona da filtro. Questo sifone permette di ricaricare il pallone quando esso sia vuoto.

L'estremità del refrigerante comunica, per mezzo di un tappo forato, col collettore e distributore, che costituisce la parte interessante dell'apparecchio.

Questo è formato da un tubo (E-A-D) (fig. 1) piegato presso a poco ad U, ma con un'appendice (H) che si inserisce al vertice dell'U, punto in cui si trova un robinetto a tre vie (A). A metà delle branche parallele del tubo ad U, si trova una branca traversale, formata da un tubo a T, munito pure di robinetto (B) ma a due sole vie, tra loro ad angolo retto, in modo che si possa stabilire la comunicazione tra la branca mediana del tubo a T (L) ed una delle laterali (K-Z), e tra una di queste e l'esterno, a mezzo di un'apertura M.

Le estremità delle branche parallele (D, E) del tubo ad U, sono terminate da due tubi concentrici, in vetro, inclinati verso l'esterno e vuoti, simili a quelli che formano il tappo delle spruzzette da acqua distillata, tipo Drexsel, ma che si adattano ai palloni, anzichè a smeriglio, per mezzo di una guar-

nizione di gomma, consistente in un tappo con un largo foro centrale, in cui si introduce il tubo più largo.

I tubi centrali di questi tappi, più lunghi di qualche centimetro dei tappi stessi, sono poi collegati fra loro in modo da formare un secondo tubo a T, munito nell'incrocio delle branche, in C, di un robinetto a tre vie, me-

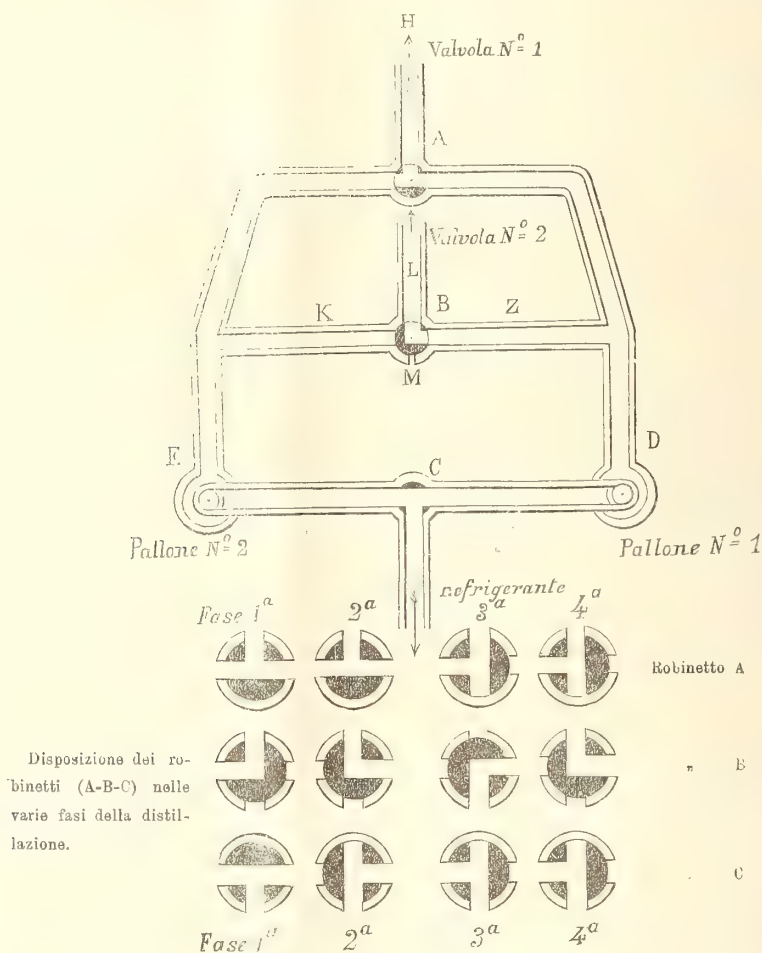



Fig. 1.

diante il quale si può stabilire la comunicazione fra una delle branche, o fra tutte e due, e la diramazione mediana. Questa conduce all'esterno e serve per fare il raccordo col refrigerante, al quale si unisce per mezzo di un tappo forato che si adatta al refrigerante ed alla branca stessa, che si allarga, per questo fine, verso l'estremità.

I tappi si possono adattare perfettamente ad una serie di palloni, della capacità variabile da 100 a 1000 cmc. Anzi, i tappi sono inclinati verso

l'esterno, appunto allo scopo di permettere l'uso di palloni di capacità notevole.

I due rami liberi della traversa mediana e della diramazione che si inserisce al vertice dell'U, (A-H) (B-L), comunicano con due valvole a mercurio, di quelle solite, ma immerse entrambe in una sola bevuta a tubolatura laterale.

Le valvole stesse sono costituite da tubi ad U, con una branca lunga 50 cm., comunicante coll'apparecchio, e l'altra lunga cm. 90, avente l'estremità immersa per qualche centimetro nel mercurio che si trova nel fondo della bevuta. La tubulatura laterale di questa, mette all'aspiratore.

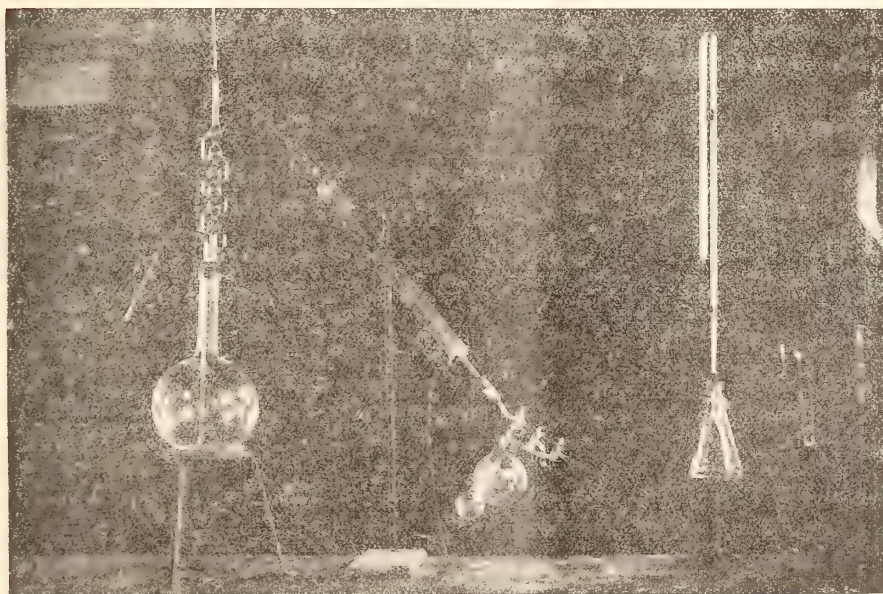



Fig. 2.

Si possono invece usare due bevute, riunite fra loro da un tubo a T, il cui ramo trasversale mette in comunicazione le due bevute, per mezzo delle tubolature laterali, e le pone entrambe in comunicazione coll'aspiratore a mezzo del braccio più corto. In questo modo si evita l'inconveniente che si produce quando si stacca troppo rapidamente un pallone, stabilendo una repentina comunicazione tra la valvola in cui è il vuoto e l'aria, perchè avviene talvolta che l'aria stessa si precipiti attraverso il mercurio nell'altra valvola, in modo che qualche gocciola se ne introduca nel pallone che sta raccogliendo il liquido. A questo inconveniente si ovvìa, nel caso che le valvole siano in una sola bevuta, aprendo con precauzione la comunicazione coll'esterno a mezzo del robinetto a due vie (B).

L'operazione si comincia facendo il vuoto in tutto l'apparecchio: il che si ottiene mettendo, per mezzo dei robinetti, in comunicazione tra loro tutte le branche dei tubi a T, e facendo funzionare la pompa.

Si può fare contemporaneamente uso del robinetto a due vie, facendolo comunicare con uno qualsivoglia dei palloni, ottenendo così una più rapida evacuazione dell'apparecchio per l'azione sommata delle due valvole, che lavorano contemporaneamente (Fase 1ª).

Quando il manometro segna la depressione voluta, o il vuoto ottenibile, e si è certi della tenuta perfetta dell'apparecchio (verificazione che si fa lasciando a sè per un piccolo tempo l'apparecchio, ed osservando che il mercurio del manometro non s'innalzi), si fa entrare nel pallone, previamente immerso nel bagno-maria e già riscaldato, la quantità di liquido che si desidera frazionare, per mezzo dell'apposito sifone a robinetto.

A questo punto, lasciando fermo il robinetto del tubo a T, che conduce all'aspiratore, si gira quello che comunica col refrigerante e coi palloni di raccolta (1° e 2°), in modo che venga stabilita la comunicazione fra il refrigerante stesso ed uno solo dei palloni di raccolta, per esempio col n. 1 (Fase 2ª). In questo modo il liquido che scende dal refrigerante si raccoglie nel pallone che con esso comunica, mentre, per mezzo del robinetto a tre vie che conduce all'aspiratore, il vuoto è da questo mantenuto in tutto l'apparecchio.

Quando si ritiene che la porzione condensata sia sufficiente, il liquido che distilla, si raccoglie nell'altro pallone, girando il robinetto (C) verso il pallone n. 2, e poi si isola completamente dall'apparecchio il pallone n. 1 che si è riempito, girando anche il robinetto dell'aspiratore (A) in modo analogo. Si chiude poi ogni comunicazione tra la seconda valvola e il robinetto a due vie del tubo mediano (B), e con precauzione si stacca il pallone pieno di liquido, dopo aver fatto rientrare in questo l'aria, mettendolo in comunicazione con l'esterno, a mezzo del robinetto B e del foro M (Fase 3ª).

Il pallone viene vuotato, e, occorrendo, si può esaminare subito il liquido distillato; indi si rimette a posto.

Ora, se si lasciasse che l'aria che è contenuta in questo pallone penetrasse nell'apparecchio aprendo senz'altro la comunicazione con esso, la distillazione cesserebbe senz'altro, per riprendere solo quando l'aspiratore non avesse ripristinato il vuoto necessario, interrompendo così in modo dannoso l'operazione. Per evitare questo inconveniente comune a tutti gli apparecchi a frazionamento nel vuoto, con precauzione si gira il robinetto a due vie in modo da stabilire la comunicazione tra il pallone pieno d'aria e l'aspiratore, per mezzo della seconda valvola (Fase 4ª). Fatto ciò, si vedrà il mercurio salire immediatamente, per la differenza di pressione che si produce nell'interno della valvola, nel tubo della valvola numero *uno*,

mantenendo nell'apparecchio in attività il vuoto, a mezzo di una chiusura elastica.

L'aspiratore va ora contemporaneamente estraendo l'aria che si trova nel pallone ed abbassando il mercurio nel tubo della valvola n. 1, permettendo così di dedurre la pressione che si va formando nel pallone dalla differenza d'altezza tra la colonna di mercurio barometrica e quella della valvola.

Quando il mercurio si è riabbassato completamente, la pressione è eguale in tutto l'apparecchio, ed allora si può rimettere in comunicazione col resto il pallone vuotato, a mezzo del robinetto (A) che conduce all'aspiratore.

Per isolare l'altro pallone, si opera naturalmente in modo assolutamente analogo, e così fino a che il liquido da distillare non sia passato tutto: ed allora si può ricominciare l'operazione, senza smontare l'apparecchio, facendo rientrare del liquido nel pallone ancora caldo a mezzo del solito sifone.

Il pregio maggiore che attribuiamo al nostro apparecchio è quello di permettere all'operatore di seguire con altri dati cioè: αd, Nd, Ps; fornito dal termometro, le frazioni raccolte, man mano che esse si separano, e cioè senza ricorrere a numerosi palloni e robinetti, e senza interrompere il vuoto anche per breve tempo.

Nel caso nostro, per esempio, era di somma utilità riuscir a determinare il potere rotatorio delle singole frazioni, per poterci regolare per le frazioni successive.

Avendo a disposizione una serie di palloni di varia grandezza e tutti adattabili al medesimo tappo di gomma, si può regolare l'operazione in modo da poter raccogliere moltissime frazioni, di vario volume, senza perdita di tempo e di lavoro dell'aspiratore, regolando il volume dei palloni a seconda del volume presumibile della frazione da raccogliere. Con questo nostro apparecchio noi in una settimana abbiamo fatto un frazionamento completo di 5 litri di essenza, mentre l'apparecchio del Brühl a noi, altra volta, richiese circa 3 mesi, e con rilevante perdita di prodotto.

Dall'unito disegno si potrà rilevare facilmente la disposizione dei varî robinetti nelle diverse fasi dell'operazione, badando che alle ultime tre corrispondono le immagini speculari, qualora si tratti di usare l'altro pallone.

N.B. L'apparecchio è costrutto per nostra concessione dalla Ditta Zambelli di Torino (Corso Raffaello) e l'unito clichè ne dà l'insieme (fig. 2).

Fisiologia. — *Ricerche sugli effetti dell'alimentazione maidica. Azione del succo pancreatico di cane sulla zeina e sulla gliadina* [1]. Nota 3ª di S. Baglioni, presentata dal Socio L. Luciani.

I. La prima serie delle presenti ricerche fu eseguita nell'aprile 1909, e constò di sei esperimenti.

In uguali vasetti a tappo smerigliato si posero a digerire, alla temperatura costante di 37° C., in identiche quantità (da 7 a 15 cm.) di succo pancreatico (fornito da un cane operato di fistola permanente del pancreas, secondo il metodo di Pawlow) uguali quantità (da 0,15 a 1 gr.) di zeina e gliadina. In tre esperimenti si seguì la digestione di uguale quantità di polvere di albumina d'uovo (Merck) previamente sgrassata con acetone posta in uguale volume di succo gastrico. In tre esperimenti si saggiò contemporaneamente il potere digerente del succo mediante fiocchi di fibrina del sangue.

Per impedire l'azione bacterica servì egregiamente l'aggiunta di iodoformio (Vandevelde). Le digestioni durarono nel 1° esperimento 15 ore; nel 2°, nove giorni; nel 3°, otto giorni; nel 4°, cinque giorni; nel 5°, sei giorni; nel 6°, sei giorni.

Per stabilire i cambiamenti digestivi valsero i due metodi: *a*) osservazione della scomparsa dei granuli delle proteine per dissoluzione; *b*) prova del biureto su una piccola quantità del liquido soprastante di ciascun vasetto, al duplice scopo di vedere: 1° se e quando apparivano proteosi; 2° se e quando, nella successiva scissione di questi, scompariva la reazione violetta o rosa, per essere sostituita eventualmente dalla colorazione azzurra, indicante la presenza di aminoacidi (Hofmeister).

All' uopo la reazione del biureto avveniva nel modo seguente: ad una data quantità del liquido (per lo più 1 cm^3), in una piccola provetta, si aggiungeva dapprima una goccia di soluzione di solfato di rame, e si osservava il colore assunto dal liquido. Poi si aggiungeva l'alcali in eccesso.

I risultati di questa prima serie di ricerche furono sommariamente i seguenti:

Il succo pancreatico esplicò sulla gliadina e sulla zeina la stessa azione digerente nota per le proteine animali. Infatti tanto l'una che l'altra pro-

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto fisiologico della R. Università di Roma. Nella prima serie di ricerche sull'azione del succo gastrico (v. Nota precedente) fui coadiuvato dal dott. Mariani e non dal dott. F. Baffoni, come per errore è indicato nella Nota precedente. Il dott. F. Baffoni mi ha aiutato invece nella prima serie delle presenti ricerche.

teina vegetale si andavano disciogliendo mano mano, finchè i granuli solidi scomparivano del tutto, quelli della gliadina dopo tre giorni, quelli della zeina dopo quattro o cinque giorni. Contemporaneamente si presentava la reazione caratteristica dei peptoni.

Nei giorni successivi il mestruo si conservò sempre del tutto liquido, colorato in giallo più o meno intenso, presentando invece della reazione dei proteosi quella degli aminoacidi.

II. La seconda serie di ricerche fu eseguita dal dott. Giuseppe Amantea nel gennaio, marzo e aprile del 1911.

Si utilizzò il succo pancreatico, fornito da un cane con fistola permanente alla Pawlow, e raccolto sempre dopo alimentazione mista. In due vasetti di vetro a tappo smerigliato da 50 cm^3 si mescolavano in ciascuna esperienza, 1-3 gr. di zeina, rispettivamente di gliadina, a 20-25 cm^3 di succo pancreatico e 2-3 centgr. di iodoformio. Le digestioni alla temperatura di 37° C. durarono un tempo variabile, da una a ventiquattro ore, agitando di tanto in tanto. Quindi si filtrava; il filtrato neutralizzato con una soluzione di HCl si essiccava a bagnomaria (a 60°-70° C.). Il residuo secco si pesava fino a peso costante; mentre parimenti si determinava, dopo essiccamento, per pesata, la quantità di sostanza rimasta sul filtro. In una parte aliquota (20 centgr.) del prodotto digerito secco si determinava il contenuto in aminoacidi col metodo del Sörensen (Biochemische Zeitschrift, Vol. VII, 1908); si calcolavano poi gli aminoacidi per tutto il prodotto secco ottenuto.

Per controllo si credette opportuno eseguire due esperienze, sostituendo una soluzione di soda $\frac{n}{100}$ e $\frac{n}{10}$ al succo pancreatico, la cui alcalinità in tre determinazioni fatte in giorni differenti si trovò corrispondere appunto a una soluzione $\frac{n}{100}$ di soda.

Ecco in succinto i risultati delle singole esperienze eseguite:

Esperienza I. — Si fanno digerire per 5 ore:
I. 3 gr. di zeina + 25 cm^3 di succo pancreatico + 2-3 centgr. di iodoformio.
II. 3 gr. di gliadina + 25 cm^3 di succo pancratico + 2-3 centgr. di iodoformio.
Si trova alla fine:

zeina indigerita (sul filtro)	= gr. 1,60	gliadina indigerita	= gr. 0
prodotti digeriti di z.	= » 1,67	prodotti digeriti di gl.	= » 3,22

Gli aminoacidi calcolati per tutti i prodotti digeriti di zeina corrispondono a cm^3 27,7 di Na OH $\frac{n}{10}$; per tutti i prodotti digeriti di gliadina a cm^3 40,2 Na OH $\frac{n}{10}$.

Esperienza II. — Si fanno digerire per 4 ore:
I. 2,50 gr. di zeina + 25 cm^3 di succo pancreatico + 2-3 centgr. di iodoformio.
II. 2,50 gr. di gliadina + 25 cm^3 di succo pancreatico + 2-3 centgr. di iodoformio.

zeina indigerita	= gr. 1,00	gliadina indigerita	= gr. 0
prodotti digeriti di z.	= » 2,04	prodotti digeriti di gl.	= » 2,90

Gli aminoacidi per tutti i prodotti digeriti di zeina corrispondono a cm^3 37,7 di Na OH $\frac{n}{10}$. per tutti i prodotti digeriti di gliadina a cm^3 51,8 di Na OH $\frac{n}{10}$.

ESPERIENZA III. — Si fanno digerire per 7 ore:

I. 2 gr. di zeina + 20 cm^3 di succo pancreatico + 2-3 centgr. di iodoformio.
II. 2 gr. di gliadina + 20 cm^3 di succo pancreatico + 2-3 centgr di iodoformio.

zeina non digerita	= gr. 0,80	gliadina non digerita	= gr. 0
prodotti digeriti di z.	= » 1,42	prodotti digeriti di gl.	= » 2,10

Gli aminoacidi dei prodotti digeriti di zeina corrispondono a cm^3 25,3 di Na OH $\frac{n}{10}$; nei prodotti digeriti di gliadina a cm^3 31,5.

ESPERIENZA IV. — Si fanno digerire per un'ora:

I. 2 gr. di zeina + 20 cm^3 di succo di pancreatico + 2-3 centgr. di iodoformio.
II. 2 gr. di gliadina + 20 cm^3 di succo pancreatico + 2-3 centgr. di iodoformio.

zeina non digerita	= gr. 1,07	gliadina non digerita	= gr. 0
prodotti digeriti di z.	= » 1,15	prodotti digeriti di gl.	= » 2,19

Gli aminoacidi calcolati per tutti i prodotti digeriti di zeina corrispondono a cm^3 23 di Na OH $\frac{n}{10}$; per tutti i prodotti digeriti di gliadina a cm^3 33 circa.

ESPERIENZA V. — Si fanno digerire per 24 ore:

I. 2 gr. di zeina + 20 cm^3 di succo pancreatico + 2-3 centgr. di iodoformio.
II. 2 gr. di gliadina + 20 cm^3 di succo pancreatico + 2-3 centgr. di iodoformio.

zeina non digerita	= gr. 0,25	gliadina non digerita	= gr. 0
prodotti digeriti di z.	= » 1,88	prodotti digeriti di gl.	= » 1,64

(Prima del disseccamento nel filtrato della gliadina si era manifestata putrefazione).

Gli aminoacidi calcolati per tutti i prodotti digeriti di zeina corrispondono a cm^3 67,6 di Na OH $\frac{n}{10}$, e per quelli di gliadina a cm^3 53.

ESPERIENZA VI. — Si fanno digerire per 16 ore:

I. 2 gr. di zeina + 20 cm^3 di succo pancreatico + 2-3 centgr. di iodoformio.
II 2 gr. di gliadina + 20 cm^3 di succo pancreatico — 2-3 centgr. di iodoformio.

zeina non digerita	= gr. 0,45	gliadina non digerita	= gr. 0
prodotti digeriti di z.	= » 1,90	prodotti digeriti di gl.	= » 1,69

Gli aminoacidi dei prodotti digeriti di zeina corrispondono a cm^3 60,3 di Na OH $\frac{n}{10}$, e per quelli di gliadina a cm^3 59,1 di Na OH $\frac{n}{10}$.

ESPERIENZA VII. — Si fanno digerire per 24 ore:

I. 1 gr. di zeina + 20 cm^3 di succo pancreatico + 2-3 centgr. di iodoformio.
II. 1 gr. di gliadina + 20 cm^3 di succo pancreatico + 2-3 centgr. di iodoformio.

Risultato finale:

zeina non digerita	= gr. 0,30	gliadina non digerita	= gr. 0
prodotti digeriti di z.	= » 1,04	prodotti digeriti di gl.	= » 1,27

Gli aminoacidi dei prodotti digeriti di zeina corrispondono a cm^3 27 di Na OH $\frac{n}{10}$, di quelli di gliadina a cm^3 29,2.

Esperienza VIII. — Si fanno digerire per 24 ore:

I. 1 gr. di zeina + 20 cm³ di Na OH $\frac{n}{100}$ + 2-3 centgr. di iodoformio.

II. 1 gr. di gliadina + 20 cm³ di Na OH $\frac{n}{100}$ + 2-3 centgr. di iodoformio.

zeina non digerita	= gr. 0,91	gliadina non digerita	= gr. 0
prodotti digeriti di z.	= » 0,04	prodotti digeriti di gl.	= » 0,65

La zeina rimasta sul filtro è polverulenta, decolorata; della gliadina è rimasta sul filtro una massa pastosa, gelatiniforme, che disseccando si ridusse a una piccola quantità. Disseccando il filtrato, tanto della zeina che della gliadina, a mano a mano che il liquido svapora, il residuo va assumendo una tinta nerissima, mentre esala un odore acre. Il residuo secco si presenta nei due casi carbonizzato, senza l'odore caratteristico dei residui ottenuti nelle esperienze precedenti, ma tuttavia come questi alquanto igroscopico.

Gli aminoacidi dei prodotti digeriti di zeina corrispondono a cm³ 1,6 di Na OH $\frac{n}{10}$, di quelli di gliadina a cm³ 0.

Esperienza IX. — Si fanno digerire per 24 ore:

I. 1 gr. di zeina + 20 cm³ di Na OH $\frac{n}{10}$ + 2-3 ctgr. iodoformio.

II. 1 gr. di gliadina + 20 cm³ di Na OH $\frac{n}{10}$ + 2-3 ctgr. iodoformio.

zeina non digerita	= gr. 0,50	gliadina non digerita	= gr. 0,18
prodotti digeriti di z.	= » 0,49	prodotti digeriti di gl.	= » 0,62

Il residuo bianco-giallastro di zeina non muta aspetto col disseccamento. Della gliadina è rimasta sul filtro una massa voluminosa, che disseccando si riduce a piccola quantità di sostanza giallastra. Il filtrato della zeina si comporta come quello dell'esperienza precedente, mentre quello della gliadina non annerisce col disseccamento.

Gli aminoacidi dei prodotti digeriti di zeina corrispondono a cm³ 3,7 di Na OH $\frac{n}{10}$, quelli di gliadina a cm³ 0.

In tutti gli esperimenti fu eseguita la reazione del biureto alla fine della digestione su una goccia del filtrato; essa fu sempre positiva (di color rosso-viola), quasi sempre più accentuata nel filtrato della gliadina.

Dai risultati di questa seconda serie di ricerche (prescindendo dai particolari che eventualmente saranno considerati altrove) resta dimostrato, che la zeina oppone anche all'azione digerente del succo pancreatico di cane una resi stenza maggiore della gliadina.

Zootecnia. — *Sull'allevamento dei bufalini e sul valore nutritivo della loro carne in confronto con quella dei bovini* [1]. Nota preventiva del prof. G. Magini, presentata dal Socio B. Grassi.

Sono tuttora più o meno discordi gli zootecnici sul *reddito dell'allevamento dei bufalini*, e sul *valore nutritivo* della loro carne, non che sui *caratteri morfologici differenziali dei loro muscoli* in paragone con quelli dei bovini.

Ho creduto pertanto non privo d'interesse occuparmi di queste questioni, tenendo conto dapprima di quanto finora si è osservato in proposito, ed aggiungendo poi alcuni nuovi dati, e caratteri differenziali più precisi, specialmente intorno alla costituzione dei muscoli dei bufalini e dei bovini, per metterli in rapporto, meglio che non sia stato fatto fino ad oggi, col relativo loro valore nutritivo per la alimentazione umana.

In quanto alla prima questione sulla convenienza, o sul *reddito dell'allevamento del bestiame bufalino* (s'intende, nelle località ad esso adatte), trovo preziose e giuste le considerazioni che lo Stazi [2] fà nel suo recente e magistrale lavoro; esse sono più che sufficienti a convincere quanto danno abbia arrecato e arrechi tuttora la progressiva diminuzione dello allevamento dei bufalini in varie regioni d'Italia, e specialmente nel Lazio, e come sia ormai urgente, a scongiurare ulteriori danni all'economia nazionale in genere e alla provincia di Roma in particolare, che si torni ad intensificarne l'allevamento, affinchè esso contribuisca a mitigare la penosa situazione, creata dal sempre crescente costo dei viveri, specie delle carni, in Italia, e soprattutto nella Capitale.

Il Cristin [3] ritiene che nei tempi remoti si siano avuti nelle provincie meridionali 65,000 capi bufalini circa: dei quali, 30,000 nelle pianure di Pesto.

Anticamente sembra che nel solo Lazio siano stati circa 30,000 capi. Attualmente in questa regione sono ridotti di molto. Nel 1881 nel Lazio si calcolavano a 2200 capi; nel 1908 a 3700; in quest'anno (1911), secondo una mia inchiesta personale fatta sul luogo, risulterebbe un certo aumento,

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio d'Istologia e Fisiologia generale della R. Università di Roma.

(2) Stazi, *Il bestiame bufalino in Roma e in Italia* (Bollettino quindicinale della Società degli Agricoltori italiani, 28 febbraio e 15 maggio 1910).

(3) Cristin, *Studii ed osservazioni sulla produzione, miglioramento e perfezionamento degli animali utili nel Regno d'Italia*. Napoli, 1861-1862.

ma sempre assai lontano dal floridissimo allevamento del tempo passato, e cioè:

Nel marzo dell'anno corrente esistevano nelle *Paludi Pontine* (Foce verde, Fogliano, Tre Ponti di proprietà Caetani) circa 550 capi; nell'anno 1910 ne furono spediti per la mattazione a Napoli 32 capi, a Roma nessuno.

Nella tenuta di *Maccarese*, di proprietà Rospigliosi, si calcolano esistenti circa 7000 capi; nell'anno 1910 ne furono venduti per la mattazione circa 1000 tra Napoli e Roma.

Lo Stazi, nel precitato suo lavoro, nòta che dalle statistiche riassuntive dei bufali mattati a Napoli e a Roma risulta che nell'ultimo decennio (1900-1910) furono mattati:

a Napoli	bufalini adulti.	4,221
	vitelli bufalini	6,794
	Totale . . .	11,015

(poco più di 1000 all'anno a Napoli);

a Roma	bufalini adulti.	3,254
	vitelli bufalini	3,405
	Totale . . .	6,659

(poco più di 600 all'anno a Roma);

cioè a Roma furono mattati 4351 capi bufalini meno che a Napoli.

Le suesposte cifre dimostrano quanto meschino persista ad essere l'allevamento del bestiame bufalino, con ingiustificata rinunzia, da parte degli agricoltori italiani, ad un reddito tanto importante; rinunzia che si risolve in un grave danno per loro, e più ancora per la economia nazionale.

Sarebbe quindi più che opportuno necessario, nell'interesse della alimentazione umana, specie della Capitale, che il Governo promuovesse con premî di incoraggiamento, ed altri mezzi, la intensificazione dell'allevamento bufalino nel Lazio, per avvicinarsi, il più rapidamente che sia possibile, verso il livello dell'antica floridezza.

In quanto alle altre due questioni, riguardanti il *valore nutritivo delle carni di bufalo*, e i *caratteri istologici differenziali* tra esse e quelle di bue, accennerò dapprima brevemente alle nozioni già acquisite, e così bene riassunte dallo stesso Stazi; e dappoi riferirò i risultati delle mie ricerche personali, tendenti a stabilire nuovi caratteri differenziali, a precisarne meglio i già noti, mediante l'applicazione di metodi di studio diversi da quelli finora seguìti.

Ecco ora quanto lo Stazi dice sulla:

Carne di bufalo. — Il *colorito* di questa è roseo, più intenso di quello della carne bovina, e può arrivare fino al rosso-cupo, secondo l'età, la fa-

tica, ecc.: esposta all'aria, raramente si fa di colorito tendente al bruno, mentre ciò succede costantemente per quella bovina.

I *fasci muscolari*, osservati ad occhio nudo, sono più grossolani di quelli bovini, e le *fibre muscolari*, osservate al microscopio, sono più grosse, meno trasparenti, con strie trasversali più spesse e più marcate di quelle del bue.

Secondo lo Stazi e il Casagrandi [1]:

a) nel *vitello bufalino* le fibre muscolari sono di grandezza intermedia tra quelle del vitello vaccino e del bue adulto, con striatura più marcata, *nuclei grossi poco numerosi*, e per lo più *ai lati delle fibre*;

b) nel *giovenco bufalino* le fibre sono poco più grosse di quelle del giovenco vaccino: le strie più marcate, i *nuclei* di grandezza variabile, ora più piccoli, ora più grandi di quelli di vitello bufalino, ma *assai più numerosi e di forma allungata*;

c) nel *bufalo* le fibre sono più sviluppate, meno trasparenti di quelli di bue: le strie più marcate, i *nuclei ora più numerosi*, ora *meno*, di *forma variabile*, ora *molto allungati*, ora *ovali*, ora *rotondi*. Le cellule adipose hanno forma poligonale.

Carne di bue:

a) nel *vitello* le *fibre muscolari* piuttosto sottili, striatura delicata, *nuclei* copiosi, grossi in paragone della fibra, situati tanto ai lati delle fibre, quanto sulla loro linea mediana: mentre secondo Zoccoli, e secondo Nosotti [2], sono di preferenza situati nell'interno, secondo Savarese occupano il centro, e secondo lo Stazi di preferenza i margini. Le *cellule adipose* sono alquanto ovali, e più piccole di quelle di bue e di vacca, secondo Nosotti;

b) nel *giovenco* le *fibre muscolari* più grosse di quelle di vitello, *strie* più marcate, *nuclei* ovali, ma poco allungati, discretamente numerosi, eccettuate poche fibre che ne hanno pochi. Le *cellule adipose* tendenti alla forma ovale, carattere del resto comune a tutti i bovini;

c) nel *bue* le *fibre muscolari* più grosse ancòra di quelle di giovenco, *strie* anche più marcate, *nuclei* più grandi, in alcune fibre più numerosi, in altre meno, di forma variabile, alcuni molto allungati, altri ovali, altri rotondeggianti. Le *cellule adipose* sono di forma poligonale.

Dai caratteri morfologici delle fibre muscolari, che ora sono stati descritti, risulta che gli autori non sono d'accordo sulla *quantità*, e sulla *sede dei nuclei* nelle fibre muscolari: e nel loro insieme sono così incerti e così variabili, che non dànno alcun affidamento per la diagnosi differenziale, vôlta a stabilire, in dati casi, se le fibre appartengano a specie bovina, o a specie bufalina.

(1) Casagrandi, nel *Manuale dell'igienista*, vol. 1°, pag. 23. Torino, 1906.
(2) Nosotti, nel *Manuale dell'igienista*, di A. Celli. Torino, 1906-1907.

Sia per la loro incertezza, sia per i dati non concordi, le ricerche fatte fino ad oggi si possono ritenere di poca importanza pratica, specialmente per *differenziare la carne di animali affini*, come è appunto quella dei bufalini e dei bovini.

Inoltre è da notare che nessuno degli osservatori precedenti ha cercato di stabilire se vi fossero differenze sulla *grandezza delle fibrille muscolari*, sulle *strie secondarie di Hensen e di Amici*, sulla *quantità della cromatina nucleare*, sulla *quantità comparativa del tessuto connettivo*, costituente i perimisii e gli endomisii, sulla quantità del *tessuto elastico*, sulla *vascolarizzazione*, sulla *innervazione*, e sulla quantità della *mioematina*.

Ora io ho creduto utile di studiare, coi metodi di tecnica moderna, questi varî argomenti, per vedere se vi fossero altri caratteri differenziali più precisi, e se, in base ai reperti, specialmente in rapporto con la quantità della *nucleina*, e della *mioematina*, se ne potesse desumere il relativo valore nutritivo per la alimentazione umana.

Si tentò anche qualche *reazione chimica* allo scopo di differenziare la carne di bufalo dalla carne di bue; è notevole, fra le altre, quella di Zinno [1], che però non corrisponde nella pratica: ed anzi, secondo Stazi, che l'ha ripetutamente sperimentata, la maggior parte delle volte fallisce, e quindi è da abbandonare.

Prima di esporre i risultati delle mie ricerche, aggiungerò altri caratteri differenziali, dei quali fà cenno lo Stazi, e che io ho trovato esatti.

L'*odore della carne* bufalina ricorda quello di ircino muschiato, tutto speciale, e che si accentua col riscaldamento.

La *consistenza della carne* bufalina è più grande di quella di bue.

Il *grasso* di bufalo è molto consistente, è sempre di colorito bianco, mentre quello di bue è sempre, più o meno, ricco di pigmento giallo, salvo che si tratti di bufali vecchi, o deperiti per insufficiente nutrimento, nei quali talora il tessuto adiposo è leggermente giallognolo.

L'*odore del grasso* è più accentuato di quello dei muscoli. Nel grasso bovino, tra i grassi neutri di cui è composto, predomina la oleina e la margarina: esso fonde tra 41° e 50°, mentre il grasso bufalino, nel quale predomina la stearina, fonde tra 44° e 53°, secondo il Nosotti.

Il *brodo* di carne bufalina è biancastro, lattiginoso, di gusto piuttosto sgradevole.

L'*arrosto* di bufalo giovane è migliore di quello di vitello vaccino.

Il *peso specifico* della carne bufalina è maggiore di quella vaccina.

In Roma, fino a pochi anni fa, la carne di bufalo era considerata di qualità inferiore a quella vaccina, e si consumava quasi esclusivamente dagli ebrei, i quali però, in ossequio ai loro riti religiosi, rifiutavano quella di

[1] Zinno, Atti del R. Istituto d'incoraggiamento. Napoli, 19 giugno 1897.

bufali che avevano servito, prima di essere mattati, ad altri scopi, come produzione di lavoro, di latte ecc. Anche attualmente a Roma se ne fa pochissimo consumo, sia tra gli ebrei, sia fra gli altri.

Accennerò ora ai metodi da me seguìti per lo studio dei caratteri differenziali della carne bovina e bufalina, prendendo di mira specialmente la relativa quantità della *nucleina* e della *mioematina*, tenendo però conto anche della proporzione di t. connettivo, di t. adiposo, di t. elastico, non che della relativa ricchezza di sostanze albuminose già stabilita da analisi chimiche; le quali concordano, nell'attribuirla maggiore a quella di bufalo, desumendole, in via indiretta, anche dal maggiore peso specifico della carne bufalina, senza che vi entri, come valore apprezzabile, una maggiore mineralizzazione (ceneri).

Non riporterò qui, per esteso, le manipolazioni tecniche che ho seguìto nelle mie ricerche microscopiche e spettroscopiche sui muscoli di bufalo (vitello e adulto) e di bue (vitello e adulto); dirò solo che come liquidi *fissatori* ho usato l'alcool assoluto, il liquido di Flemming, il sublimato acetico, il liquido di Müller; come *coloranti*, previe inclusioni in paraffina, e sezioni microtomiche, la doppia colorazione di Ehrlich con ematossilina-eosina, la ematossilina al ferro di Heidenhein-Benda, la safranina; inoltre la colorazione specifica di Van Geison per stabilire la proporzione del tessuto connettivo, quella specifica di Weigert per stabilire la proporzione del tessuto elastico, quella con l'acido osmico 1 % per la distribuzione e la quantità relativa del tessuto adiposo, la colorazione col metodo fotografico all'argento di Ramon y Cayal per studiare la innervazione; finalmente ho fatto il lavaggio accurato, in acqua distillata copiosa, di fette fresche di muscolo di bufalo e di vitello, fino a ridurre l'acqua spettroscopicamente inattiva, per eliminare tutta l'emoglobina dei vasi muscolari, e le ho sottoposte quindi all'esame con lo *spettroscopio*, per determinare l'intensità degli spettri d'assorbimento della mioematina, escludendo così l'azione assorbente della emoglobina, e calcolando approssimativamente le differenze relative di quantità di questo pigmento muscolare, tanto importante per la sua ricchezza in ferro.

Da quello che ho esposto, e dalle mie ricerche personali, ritengo che possa concludersi quanto segue:

1) Lo *allevamento dei bufalini* deve intensificarsi al più presto possibile nelle regioni adatte, e soprattutto nel Lazio a beneficio della sua popolazione, così vessata dall'enorme rincaro della carne.

2) *Il valore nutritivo della carne bufalina* è superiore a quello della carne vaccina, sia perchè contiene una quantità maggiore di *sostanze albuminose*, sia perchè contiene una maggiore quantità di *nucleina*, sostanza ricca di fosforo, e finalmente anche perchè per la sua maggior quantità di *pigmento muscolare* (mioematina) è più ricca di ferro.

Il che spiega la grande e meritata considerazione in cui è tenuta la alimentazione dei convalescenti, degli anemici ecc., con carne bufalina, dai medici israeliti, i quali la prescrivono come ricostituente, empiricamente e per tradizione medica, ma sicuri di ottimi risultati.

Tornerò sull'argomento in un altro lavoro, illustrandolo con più copiosi disegni dei numerosi preparati microscopici, da me raccolti in proposito, e mi limiterò in questa Nota a riferire per ora in succinto i risultati del mio studio sulle differenze delle fibre muscolari, quantità e forma dei *nuclei muscolari*, sul tessuto *connettivo*, sul tessuto *elastico*, sul tessuto *adiposo*, sulla *vascolarizzazione* e sulla *innervazione*.

3) Le *fibre muscolari del bufalo* hanno in generale un diametro maggiore che non nel bue (tanto nell'adulto, quanto nel vitello, e nel giovenco); la *quantità dei nuclei muscolari* è costantemente assai maggiore che non nel bue (adulto, vitello, giovenco), e questo fatto nuovo, a me sembra che sia di grande importanza dal punto di vista del valore nutritivo in rapporto con la *maggior quantità di fosforo* contenuto nelle fibre muscolari del bufalo. Quanto alle differenze morfologiche dei nuclei, che però non hanno interesse che come caratteri differenziali, senza alcun rapporto col valore nutritivo, ho trovato che nelle fibre del bufalo i nuclei sono sempre *ellittici e rotondeggianti*, mai fusiformi, con gli estremi assottigliati; mentre nel bue predominano i nuclei *fusiformi* con le estremità assai appuntite (vedi figg. 1 e 2), raramente si riscontrano nuclei ellittici, ed ancora più rari sono i nuclei di forma rotondeggiante.

4) La *striatura trasversale* delle fibre muscolari è, in generale, più distinta e più marcata nel bufalo che non nel bue. La tendenza alla dissociazione *fibrillare*, ed alla dissociazione trasversale in *dischi di Bowmann*, è assai più facile pel bufalo che non pel bue. I *campi di Cohnheim* nelle sezioni trasversali di fibre muscolari si mostrano assai più distinti per la *maggior quantità del sarcoplasma*, e per la *maggior grossezza delle fibrille muscolari* (figg. 3 e 4). In sezione trasversale le fibre bufaline sono *poligonali*, le fibre bovine sono *irregolari*; perciò le prime sono *prismatiche* le seconde *cilindroidi irregolari*.

5) Le *cellule adipose* esistenti nel perimisio e negli endomisii hanno forma prevalentemente ellittica nel bue, rotondeggiante o poliedrica nel bufalo.

6) Il *tessuto connettivo* e il *tessuto elastico* quasi si equivalgono in quantità, con una leggiera prevalenza in favore del bufalo; ma il connettivo degli endomisii del bufalo è alquanto *meno lasso*, e le *fibre elastiche più robuste*. Non ho trovato differenze rimarchevoli nella quantità dei *vasi sanguigni*: quindi si può dire che la vascolarizzazione è ugualmente ricca nel bue e nel bufalo.

7) È da notare anche una maggior quantità di *fibre nervose* e più copiosi i nuclei delle *placche motorie* nel bufalo che non nel bue.

Finalmente, tenendo conto dei risultati delle mie ricerche intorno alle differenze morfologiche tra i muscoli del bue e i muscoli del bufalo, credo che i caratteri per stabilirle siano oggi non più tanto incerti, perchè meglio precisati, di quel che non siasi ottenuto dai precedenti ricercatori.

SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA

Fig. 1. — Fibre muscolari di *Bufalo* (giovenco) nelle quali si vedono i nuclei copiosi ed ellittici. Obiett. $^1/_{18}$ Zeiss imm. omog. Oculare III.

Fig. 2. — Fibre muscolari di *Bue* (giovenco) nelle quali si vedono i nuclei poco numerosi e fusiformi, con punte aguzze. Obiett. $^1/_{18}$ imm. omog. Oculare III.

Fig. 3. — Sezione trasversa di fibre muscolari di *Bufalo* (vitello). Le fibre muscolari presentano le aree di sezione di figura nettamente poligonale, i campi di Chohneim assai distinti per il copioso sarcoplasma; le fibrille primitive sono assai robuste, i nuclei muscolari copiosi; i *nuclei* dei vasi capillari sono ben distinti da quelli muscolari. I vasi capillari hanno un calibro alquanto più ampio di quelli della fig. 4. Gli endomisii sono assai sviluppati.

Fig. 4. — Sezione trasversale di muscolo di *Bue* (vitello). Le fibre muscolari presentano le aree di sezione di figura irregolare, ma più o meno rotondeggianti, od ellittiche, senza carattere poligonale, come nella fig. 3.

I campi di Chonheim sono indistinti per la scarsezza grande del sarcoplasma; le fibrille primitive sono assai sottili, in confronto della fig. 3. I nuclei muscolari scarsi. I nuclei vascolari non differiscono sensibilmente da quelli della fig. 3; il calibro dei vasi capillari è alquanto più piccolo di quello dei vasi della fig. 3. Gli endomisii sono più sviluppati.

G. MAGINI - Carne bufalina e carne bovina.

FIG. 1

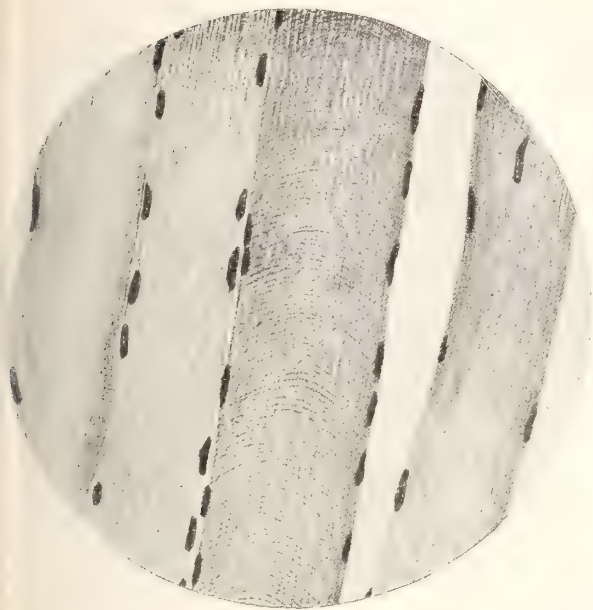



FIG. 2

FIG. 3

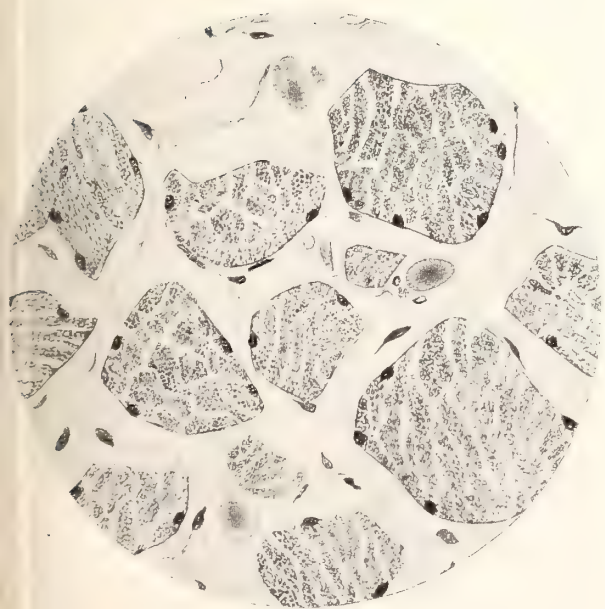
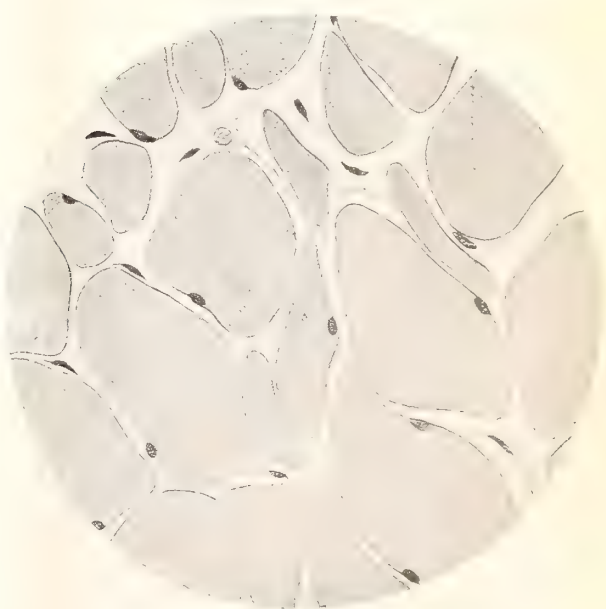



FIG. 4

Chimica fisica. — *Su la diffusione degli elettroliti nei colloidi* [1]. Nota di Luigi Rolla, presentata dal Corrisp. A. Garbasso.

1. Si abbia un cilindro di gelatina pura, e su due piani paralleli al piano di base e distanti fra loro di una quantità $2a$, si trovino due elettrodi opportunamente preparati e provvisti di fori in modo da permettere facilmente il passaggio del colloide. Sul piano di base si faccia circolare dal tempo $t = -\theta/2$ al tempo $t = \theta/2$ una soluzione di un elettrolito (per es. KCl), mantenuta così a una concentrazione costante K. Trascorso il tempo θ, si sostituisca immediatamente alla soluzione dell'acqua pura e si faccia circolare in modo che la concentrazione si conservi, sul piano limite, nulla.

La forza elettromotrice che si stabilirà fra i due elettrodi sarà una funzione delle concentrazioni e, precisamente, trattandosi di un elettrolito binario con ioni monovalenti,

$$E = \frac{R}{F} T \frac{2u}{u+v} \log_e \frac{c_0}{c_1}$$

dove R è la costante dei gas; T è la temperatura assoluta; $F = 96540$; u, v sono le mobilità degli ioni e c_0, c_1 le concentrazioni rispettive degli ioni nell'immediata vicinanza degli elettrodi.

La concentrazione c, alla distanza x dal piano di base, e per il tempo t, è data da

$$c = \frac{2K}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2k\sqrt{t+\theta/2}}}^{\frac{x}{2k\sqrt{t-\theta/2}}} e^{-u^2}\, du \quad (^2)$$

dove il coefficiente di diffusione nell'equazione di Fourier

$$\frac{\partial c}{\partial t} = k^2 \frac{\partial^2 c}{\partial t^2} .$$

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Genova.
[2] Garbasso, Rend. R. Acc. dei Lincei, XX (5ª), 1° sem., fasc. 4° (1911).

Svolgendo in serie di Taylor si trova

$$c = \frac{2K}{\sqrt{\pi}} \left\{ \theta \frac{\partial}{\partial t} \int_{\frac{x}{2k\sqrt{t}}}^{\infty} e^{-u^2} du + \frac{\theta^3}{24} \frac{\partial^3}{\partial t^3} \int_{\frac{x}{2k\sqrt{t}}}^{\infty} e^{-u^2} du + \cdots \right\}$$

e dunque, se si trascurano i termini di terzo ordine in θ,

$$(1) \qquad c = \frac{2K\theta}{\sqrt{\pi}} \frac{\partial}{\partial t} \int_{\frac{x}{2k\sqrt{t}}}^{\infty} e^{-u^2} du .$$

Ciò premesso, si osserverà che la f. e. m. fra i due punti del mezzo in cui sono posti gli elettrodi, diventerà massima col rapporto che intercede fra le loro concentrazioni. Per fissare le idee, poniamo che al primo elettrodo corrisponda la coordinata

$$\Xi + a,$$

e al secondo la coordinata

$$\Xi - a;$$

il rapporto, che si deve rendere massimo, sarà

$$\varrho = \left(\frac{c + a \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{a^2}{2} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \cdots}{c - a \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{a^2}{2} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \cdots} \right)_{x=\Xi}$$

o, trascurando i termini di grado superiore al secondo in a,

$$\varrho = 1 + \left[2 \frac{a}{c} \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{a^2}{c^2} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 \right]_{x=\Xi} .$$

Dalla (1) viene subito

$$\left(\frac{1}{c} \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=\Xi} = \frac{1}{\Xi} - \frac{\Xi}{2k^2 t},$$

e dunque la condizione

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = 0$$

si trasforma nell'altra

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[2 \left(\frac{1}{\Xi} - \frac{\Xi}{2k^2 t} \right) + a \left(\frac{1}{\Xi} - \frac{\Xi}{2k^2 t} \right)^2 \right] = 0,$$

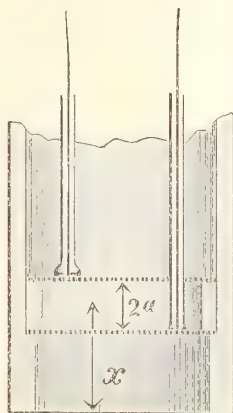
vale a dire

$$2k^2(a + \Xi)\,\Theta = a\Xi^2\,, \tag{2}$$

nella quale ultima si è indicato con Θ l'istante che corrisponde al massimo della f. e. m.

La (2) fornisce

$$k^2 = \frac{a\Xi^2}{2(a + \Xi)\,\Theta}\,. \tag{3}$$

2. Ho eseguito la misura di Θ nel seguente modo: Feci tornire internamente un tubo di vetro alto poco più di 10 centimetri, aperto alle due estremità, in modo che a un'altezza fissa (per es. un centimetro) cominciasse una differenza nello spessore della parete. Un elettrodo foggiato a disco, introdotto per la parte superiore, veniva così a poggiare cogli orli sullo scalino che ne risultava.

Questo elettrodo era costituito di un dischetto sottile di argento purissimo (Haereaus), piano e munito di numerosissimi forellini, ricoperto, prima dell'esperienza, mediante elettrolisi di HCl diluito, di uno strato ben uniforme di AgCl. Sopra di esso si adattava un anello di vetro di altezza rigorosamente uniforme, e poi veniva un secondo elettrodo identico in tutto al primo. I fili di argento saldati a questi elettrodi venivano introdotti in tubi di vetro che erano fissati poi agli elettrodi stessi mediante un mastice isolante. Quello inferiore passava attraverso un foro dell'altro.

Il cilindro si riempiva dapprima di gelatina e poi vi si immergevano gli elettrodi, così preparati, quando questa era ancora fluida, avendo cura di evitare le bolle d'aria che facilmente rimangono incluse.

La gelatina era quella che usano le fabbriche di lastre fotografiche. Veniva ben lavata e poi posta a bagno maria a circa 40° con tanta acqua da avere il colloide al 6 %; ottenutolo, si filtrava colla pompa e, dopo raf-

freddamento, avvenuta la solidificazione, si tagliava in pezzetti minuti e si sottoponeva a una corrente di acqua distillata. Prolungando sufficientemente la dialisi si riesce ad avere il *gel* praticamente puro: per ciascuna preparazione si verificava che non era apprezzabile la f. e. m. fra due elettrodi di argento, ricoperti di Ag Cl, immersi in un cilindro (precedentemente descritto) ripieno di questa gelatina e posto per molte ore sull'acqua distillata corrente.

Per riempire bene il tubo rappresentato dalla figura, questo era posto sopra una lastrina di vetro ben piana e vi si versava il colloide appena fuso. Introdotti gli elettrodi e l'anello di vetro, appena la gelatina era solidificata completamente, si rovesciava e si bagnava con acqua calda la lastrina dalla parte esterna in modo che potesse facilmente staccarsi. La superfice terminale inferiore risultava così senz'altro un piano. Appeso il cilindro a un supporto, si poneva sopra un recipiente in cui scorreva, mediante un sifone regolabile, la soluzione da studiarsi in modo che il liquido sfiorasse appena il piano di base. Gli effetti della gravità non vengono così a disturbare il processo diffusivo.

Trascorso il tempo θ, si portava rapidamente l'apparecchio sopra un altro recipiente dove scorreva l'acqua distillata. E allora si cominciava a fare la determinazione delle f. m. e. col metodo di compensazione adoperando una pila campione Clark e un galvanometro Hartmann e Braun [$1^\circ = 7{,}250^{-6}$ amp.; Res. 175 ohm]. Le letture si facevano ogni sei minuti, e questo intervallo di tempo è sufficiente per apprezzare la differenza, benchè piccola, fra due misure consecutive, meno che negli istanti vicini a quello in cui si raggiunge il massimo. Per fissare nettamente il valore di Θ non c'è da far altro che aggiungere al valore del tempo per cui il massimo è raggiunto, la metà di quello durante il quale la f. e. m. pare mantenersi costante.

Nella seguente tabella sono riassunti i risultati delle esperienze.

Soluzioni di KCl (¹)

[$\Xi = 1{,}25$ (cm) $2a = 0{,}50$ (cm.)]

concentrazione molecolare	temperatura media	θ (ore)	Θ (ore)	k^2 cm²/giorno
	13°,5	0,7	2,65	1,18
2,5	12,2	0,6	2,53	1,22
	14,0	0,4	2,60	1,19
	13,5	0,7	2,66	1,17
1,25	14,0	0,6	2,55	1,22
	13,0	0,5	2,80	1,11

(¹) I sali erano purissimi e provenivano dalla fabbrica Merck.

Soluzioni di NaCl (1)

[$\Xi = 1,25$ (cm) $2a = 0,50$ (cm.)]

concentrazione molecolare	temperatura media	θ (ore)	Θ (ore)	k^2 cm²/giorno
	12°,0	0,7	3,55	0,88
2,0	13,2	0,6	3,50	0,89
	12,5	0,5	3,60	0,87
	14,0	0,7	3,50	0,89
1,0	12,5	0,6	3,43	0,91
	13,1	0,5	3,45	0,90

Se ora si riducono a 18° i valori di k^2 che figurano nell'ultima colonna, pensando che è legittimo ammettere che le mobilità degli ioni e la pressione osmotica dei sali disciolti abbiano nella gelatina adoperata lo stesso coefficiente di temperatura che nell'acqua (2), si ottengono i valori medî:

1,33 per KCl
1,01 per NaCl

Le misure di Oeholm (3), che sono le più apprezzate, dànno per k^2, in acqua, a 18°, i seguenti valori:

Conc. mol.	KCl k^2
1,20	1,33
3,10	1,34

Conc. mol.	NaCl k^2
1,45	1,07
2,80	1,06

L'esperienza descritta conduce a buoni risultati solo quando θ sia sufficientemente piccolo. Un criterio sperimentale per fissarne i limiti è il seguente: la soluzione deve circolare sotto la gelatina per un tempo così breve, che quando la concentrazione del piano di base si riporta allo zero, la f. e. m. sia ancora nulla, e cioè sia nulla la concentrazione agli elettrodi o, per lo meno, all'elettrodo superiore.

(1) I sali erano purissimi e provenivano dalla fabbrica Merck.
(2) Arrhenius, *Lehrbuch der Elektrochemie* (1901), pag. 148.
(3) Zeit. f. phys. Ch. *50*, 308.

E. M.

Publicazioni della R. A[illegible]incei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia d[illegible] Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei [illegible]V-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª T[illegible]
2ª M[illegible]e *di scienze fisiche,* [illegible]*che e naturali.*
3ª M[illegible] *di scienze morali,* [illegible] *e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — Transunti. Vol. I-VIII. (1876-84).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — Rendiconti Vol. I-VII. (1884-91).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche* Vol. I-X.

Serie 5ª — Rendiconti *della Classe di scienze fisiche,* [illegible] Vol. I-XX. (1892-1911). 2° Sem. Fasc. 1°.
Rendiconti *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XVIII. (1892-1910). Fasc. 11°-12°.
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche* [illegible] Vol. I-VIII. Fasc. 10°.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche* Vol. I-XII.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, [illegible] e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano [illegible] volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispon[illegible]denti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

Ermanno Loescher & C.° — *Roma, Torino e Firenze.*

Ulrico Hoepli. — *Milano, Pisa e Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 2 luglio 1911.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 16 luglio 1911.* **N. 2.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XX.° — Fascicolo 2°

2° Semestre.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 16 luglio **1911.**

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei: qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 16 luglio 1911.

Chimica. — *Sulle Cronoisomerie.* Memoria del Corrispondente A. Piutti ed E. de' Conno.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle *Memorie.*

Cristallografia. — *Studio cristallografico del para-ossibenzoato di potassio* [1]. Nota di Aristide Rosati, presentata dal Socio G. Struever.

Il prof. Comanducci della R. Università di Napoli, studiando i bromoderivati dell'acido para-ossibenzoico [2], ottenne alcuni cristalli di para-ossibenzoato di potassio, della formula $C_6H_4<\begin{smallmatrix}OH\\COOK\end{smallmatrix} + 3H_2O$, neutralizzando con la quantità calcolata di carbonato potassico l'acido para-ossibenzoico e concentrando prima a bagno-maria e poi lentamente su acido solforico. Egli gentilmente mi affidò il materiale così ottenuto per lo studio cristallografico, che sinora non si conosceva, e di cui è oggetto la presente Nota.

Io ebbi a mia disposizione soltanto tre cristalli, dei quali uno molto grande (lunghezza 38 mm., larghezza 18 mm., spessore 3 mm.) e gli altri

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Roma.

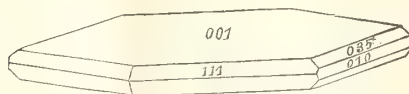
[2] E. Comanducci e F. Marcello, *Sopra i bromoderivati dell'acido para-ossibenzoico* Gazz. Chim. ital., t. XXXII, parte I, 1903.

due delle seguenti dimensioni: lunghezza 7 mm., larghezza 5 mm., spessore 3 mm. Sono cristalli trasparenti, incolori; le facce si presentano alquanto corrose o striate, e per ciò al goniometro in generale non dànno buoni riflessi, come rilevasi anche dalla distanza fra i limiti delle osservazioni.

Sistema trimetrico:

$$a:b:c = 0,6471:1:1,7936.$$

Forme osservate:

$$\{001\}, \{010\}, \{035\}, \{065\}, \{111\}, \{885\}.$$

I cristalli sono tabulari secondo $\{001\}$.

Sfaldatura perfetta secondo (001), imperfetta secondo (010) e (100).

Piano degli assi ottici parallelo a (010).

Spigoli misurati	Angoli osservati			Angoli calcolati
	N.	Limiti	Medie	
(001):(035)	9	47° 7′ - 47° 43′	47° 6′	*
(001):(111)	10	72 53 - 73 31	73 9	*
(035):(03$\bar{5}$)	4	85 50 - 86 21	86 4	85° 48′
(001):(065)	2	65 20 - 65 31	65 25	65 5
(001):(885)	5	78 56 - 79 22	79 14	79 17
(885):(1$\bar{1}\bar{1}$)	1	—	70 47	70 13

È notevole che i cristalli essendo molto incompleti per la mancanza di alcune facce prismatiche e piramidali equivalenti a prima vista non presentano la simmetria trimetrica, e sembrano emimorfi, secondo l'asse b, cosa per altro esclusa dalle figure di corrosione, che sono in concordanza con la simmetria oloedrica del sistema trimetrico.

Chimica. — *Sintesi di pirazoloni da un composto del γ-pirone.* Nota preliminare dei dott. F. Carlo Palazzo e Raffaele Liverani, presentata dal Corrisp. A. Peratoner.

Nella presente Nota riferiremo succintamente alcune esperienze che ci hanno condotto alla sintesi di svariati pirazoloni. Esse ci sembrano degne di qualche interesse, sopratutto pel fatto che la detta sintesi si avvera per azione della diammide (o anche di qualche idrazina sostituita) sopra un composto del γ-pirone, l'etere αα'-dimetil-γ-piron-ββ'-dicarbonico di Conrad e Guthzeit, $C_{13}H_{16}O_6$, ed essa mostra per ciò grande analogia con la reazione descritta alcuni anni fa da uno di noi [1], nella quale, dal suddetto composto γ-pironico, a C_{13}, e idrossilammina, prende origine un derivato iso-oxazolonico a C_7.

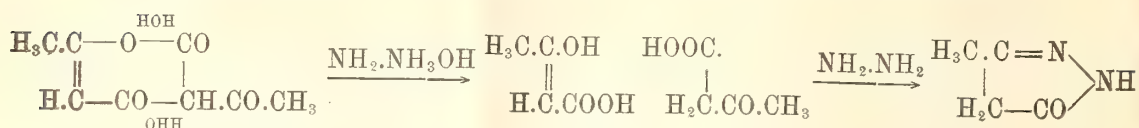
Mentre l'ammoniaca e le diverse ammine primarie organiche convertono l'etere di Conrad e Guthzeit nei corrispondenti composti piridonici, l'idrossilammina, secondo Palazzo, e l'idrazina, secondo la presente ricerca, lo scindono invariabilmente, e dànno luogo a due serie affatto corrispondenti di prodotti azotati: un iso-oxazolone da un canto, dei pirazoloni dall'altro. In tal modo resta per ciò assodato, anche per un rappresentante del γ-pirone, quanto già risulta da esperienze di v. Rothenburg [2] per alcuni composti dell'α-pirone, avendo questo Autore ricavato appunto dei pirazoloni nella azione dell'idrato d'idrazina sugli acidi cumalinico, deidroacetico, e deidrobenzoilacetico.

Una particolare difficoltà sperimentale è però connessa con lo studio delle reazioni anzidette, nel caso da noi esaminato dell'etere di Conrad e Guthzeit, e noi vogliamo subito metterla in rilievo anche per giustificare se pubblichiamo una ricerca che non è ancora completa in ogni sua parte.

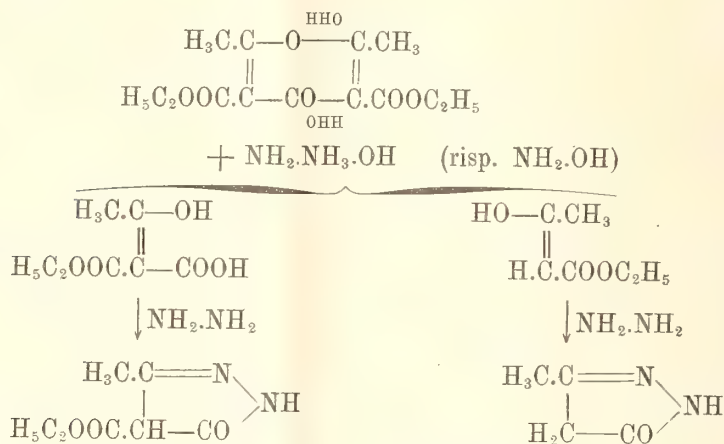
Considerando gli acidi studiati da v. Rothenburg, è facile osservare che la loro reazione con l'idrazina non può condurre, rispettivamente, che ad un solo pirazolone; e ciò, comunque si voglia essa interpretare, sia che la sintesi del nucleo eterociclico si verifichi direttamente, per azione immediata della idrazina, sia che essa abbia luogo in una seconda fase, per azione, cioè, della idrazina sopra prodotti d'idrolisi, β-carbonilici. Così, ad es., nel caso del-

(1) Gazz. chim. ital., *34*, I, *458*, e *36*, I, *596* (1904-1906).
(2) Berichte, *27*, *790* (1894).

l'acido deidro-acetico non può attendersi che soltanto il 3. metil-pirazolone:

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad \scriptstyle HOH \\ H_3C.C\!-\!O\!-\!CO \\ \quad \| \quad\quad\quad | \\ H.C\!-\!CO\!-\!CH.CO.CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad \scriptstyle OHH \end{array} \xrightarrow{NH_2.NH_3OH} \begin{array}{ll} H_3C.C.OH & HOOC. \\ \quad \| & \quad | \\ H.C.COOH & H_2C.CO.CH_3 \end{array} \xrightarrow{NH_2.NH_2} \begin{array}{l} H_3C.C{=}N\diagdown \\ \quad | \quad\quad\quad\quad NH \\ H_2C\!-\!CO\diagup \end{array}$$

E invece, da 1 molecola del composto γ-pironico sopra cennato, si possono attendere, simultaneamente, non 2 molecole di un medesimo pirazolone, ma due pirazoloni diversi: uno, che sarebbe l'analogo del derivato (iso-oxazolonico) ottenuto da Palazzo con l'idrossilammina, ed un secondo che potrebbe originarsi dalla condensazione dell'idrazina con il rimanente avanzo del composto pironico, ossia, con l'etere acetacetico:

$$\begin{array}{c} \scriptstyle HHO \\ H_3C.C\!-\!O\!-\!C.CH_3 \\ \| \quad\quad \| \\ H_5C_2OOC.C\!-\!CO\!-\!C.COOC_2H_5 \\ \scriptstyle OHH \\ + NH_2.NH_3.OH \quad (risp.\ NH_2.OH) \end{array}$$

$$\begin{array}{cc} \begin{array}{l} H_3C.C\!-\!OH \\ \quad\quad \| \\ H_5C_2OOC.C\!-\!COOH \end{array} & \begin{array}{l} HO\!-\!C.CH_3 \\ \quad\quad \| \\ H.C.COOC_2H_5 \end{array} \\ \downarrow NH_2.NH_2 & \downarrow NH_2.NH_2 \\ \begin{array}{l} H_3C.C{=}N\diagdown \\ \quad\quad | \quad\quad\quad NH \\ H_5C_2OOC.CH\!-\!CO\diagup \end{array} & \begin{array}{l} H_3C.C{=}N\diagdown \\ \quad | \quad\quad\quad NH \\ H_2C\!-\!CO\diagup \end{array} \end{array}$$

In realtà, noi abbiamo dovuto constatare che la reazione di varie idrazine (diammide, fenilidrazina, semicarbazide) sull'etere di Conrad e Guthzeit procede in modo anche più complicato di quello ora previsto, conducendo per lo più a una miscela di prodotti, di varia natura, che non sono sempre facilmente separabili. In vista di ciò, noi ci siamo soffermati solo allo studio della reazione con l'idrato d'idrazina, mirando, più che a separare le dette miscele, a trovare condizioni sperimentali che ci fornissero possibilmente sostanze uniche. E ci permettiamo di rendere nota questa ricerca, che è essa stessa incompleta, non essendoci possibile, per qualche tempo, proseguirla insieme.

Esperienze.

Rimandando la descrizione minuta delle esperienze fino a tanto che avremo completata la ricerca, e potremo perciò interpretarne i risultati in modo adeguato, ci limitiamo per ora a riferire in breve sunto le proprietà e le analisi dei prodotti da noi avuti nella reazione dell'idrato d'idrazina sul composto γ-pironico suddetto.

Da questa reazione, in condizioni sperimentali diverse, noi abbiamo ricavato tre diversi prodotti azotati, e tutti del gruppo dei pirazoloni:

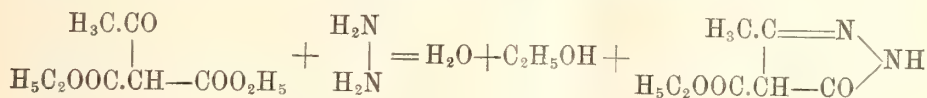
1) un prodotto $C_7 H_{10} O_3 N_2$, nettamente fusibile a 195-196°;

2) un prodotto, forse isomero col precedente, che fonde a 125-130°, ma che a 50-60° già si rammollisce notevolmente;

3) un prodotto $C_{11} H_{16} O_4 N_4$, anche esso di scissione, che fonde molto indecisamente a 142-145°.

Il prodotto 1) lo abbiamo potuto isolare, e sempre con rendimento assai esiguo, quasi irrisorio, soltanto dai saggi in cui si impiegava 1 molecola d'idrato d'idrazina sopra 1 di composto pironico, e si faceva bollire soltanto due minuti la soluzione metilica di entrambi. In queste condizioni, una parte non indifferente del composto pironico rimane inalterata (e si può, infatti, con opportuno trattamento, ricuperare), una parte subisce scissione idrolitica, probabilmente in etere acetacetico e in derivati malonici, e solo una piccolissima frazione, il 2 % circa, fornisce il prodotto azotato suddetto. Questo, depurato per cristallizzazione dall'acqua, forma piccoli e fini aghi che fondono, come si disse, nettamente a 195-6°. Essi sono pochissimo solubili in acqua fredda; meglio si sciolgono in alcool, tuttavia anche la loro soluzione acquosa, per necessità diluita, dà, con cloruro ferrico, una intensa colorazione rosso-violetta.

La scarsa quantità di prodotto, di cui abbiamo potuto disporre, non ci ha permesso di farne analisi; ciononostante, noi crediamo di poter dare la formula suddetta $C_7 H_{10} O_3 N_2$, e riteniamo altresì che la natura di esso rimanga affatto chiarita, data la sua identità col prodotto che noi abbiamo ottenuto nella reazione dell'idrato d'idrazina sull'etere acetil-malonico:

$$\begin{array}{c} H_3C.CO \\ | \\ H_5C_2OOC.CH—COO_2H_5 \end{array} + \begin{array}{c} H_2N \\ | \\ H_2N \end{array} = H_2O + C_2H_5OH + \begin{array}{c} H_3C.C═══N \\ | \\ H_5C_2OOC.CH—CO \end{array}\!\!\!>NH$$

Questo prodotto — che si ottiene anche esso con rendimento molto scarso —, convenientemente depurato, fondeva pure a 195-196°, e diede all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,1264 di sostanza diedero cmc. 18,7 di N a 20° e 761 mm.

Gr. 0,1370 di sostanza, alla determinazione di ossietile secondo Zeisel, mostrarono di contenere gr. 0,03809 di ossietile.

	Trovato	Calcolato per $C_5H_6O_2N_2(OC_2H_5)$
N %	16,94	16,47
$—OC_2H_5$ %	27,80	26,47

In base a questi risultati, e in base anche alla detta genesi, non può sembrare dubbio che questo prodotto rappresenti il 3.metil-4.carbossietil-

5.pirazolone, epperò questa stessa struttura rimane provata anche per il prodotto ottenuto dall'etere di Conrad e Guthzeit. Per l'identità di questi due prodotti noi crediamo di poter dare infatti una prova inconfutabile non soltanto per ciò, che essi coincidono nel punto di fusione, nei caratteri di solubilità, e nella reazione cromatica col cloruro ferrico, ma principalmente nel fatto che le due sostanze, mescolate fra loro a parti eguali, mantengono immutato il punto di fusione 195-196°.

Il prodotto 2) fu da noi ottenuto, con buon rendimento, facendo reagire 2 molecole d'idrato d'idrazina sopra 1 molecola del composto pironico, in soluzione metilica concentrata, riscaldata per parecchie ore, in tubo chiuso, a 120° circa.

Cristallizzato dall'acqua, diede all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,1718 di sostanza diedero cmc. 25,1 di N a 23° e 760 mm.

Gr. 0,4180 di sostanza, alla determinazione di ossietile secondo Zeisel, mostrano di contenere gr. 0,1078 di ossietile.

	Trovato	Calcolato per $C_5H_5O_2N_2(OC_2H_5)$
N %	16,46	16,47
$-OC_2H_5$ %	25,78	26,47

Esso sarebbe dunque, a quanto pare, un isomero del pirazolone sopra descritto, e, analogamente ad esso, dà infatti con cloruro ferrico una colorazione rosso-bruna; nondimeno, tale isomeria, se anche vera, resta ancora da chiarirsi. Non sarebbe, del resto, nemmeno da escludersi che il prodotto in questione — anche avuto riguardo alla sua genesi — possa costituire un bis-pirazolone, la cui formula grezza $C_{14}H_{18}O_6N_4$ differirebbe solo per due atomi d'idrogeno in meno dalla formula (raddoppiata) del suddetto pirazolone. Ricordiamo a questo proposito le belle ricerche di L. Knorr [1], secondo le quali si formano bis-pirazoloni sia dai pirazoloni, per azione di fenilidrazina, sia dagli eteri β.chetonici direttamente (per es. dall'etere diaceto-succinico), se è presente un eccesso di fenilidrazina. E su questa nostra ipotesi il migliore ragguaglio ci verrà, com'è ovvio, dalla determinazione del peso molecolare.

Egualmente a chiarirsi rimane la natura del prodotto 3), fusibile, benchè molto indecisamente, a 145°, che è stato da noi ottenuto adottando anche, come nel caso precedente, il rapporto di 2 molecole d'idrato d'idrazina sopra 1 di composto pironico, ma facendo semplicemente bollire per due ore la loro soluzione metilica. Il suo particolare contegno alla fusione (sempre il medesimo anche nel prodotto che sia più volte cristallizzato dall'acqua,

[1] Berichte *17, 2045* (1884).

ricristallizzato — dopo due cristallizzazioni dall'acqua — dall'alcool metilico) dà infatti l'impressione che esso rappresenti un miscuglio.

Intorno a 145° si osserva sempre, sul prodotto comunque depurato, un forte rammollimento dovuto alla fusione della maggior parte di esso, ma è molto difficile precisare quando la fusione sia completa, giacchè, elevando ancora la temperatura, il prodotto svolge, a quanto pare, delle bollicine di gas che trascinano la sostanza semifusa lungo le pareti del tubicino. Noi abbiamo eseguito una semplice determinazione di azoto (I) sul prodotto cristallizzato due volte dall'acqua, e due combustioni (II-III) e una determinazione d'azoto (IV) sul prodotto ricristallizzato ancora dall'alcool metilico:

I) Sostanza gr. 0,1161; azoto cmc. 21 a 8,5° e 755 mm.
II) " " 0.1785; H_2O gr. 0,1098; CO_2 gr. 0,3277.
III) " " 0,3428; " " 0,1864; " " 0,6251.
IV) " " 0,1191; azoto cmc. 21,2 a 10° e 760 mm.

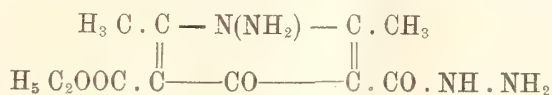
Su 100 parti:

	Trovato					Calc. per $C_7H_{10}O_3N_2$
	I	II	III	IV	media	
C	—	50,06	49,70	—	49,88	49,41
H	—	6,83	6,03	—	6,43	5,88
N	21,65	—	—	21,32	21,48	16,47

Ma, mentre, confrontando le due determinazioni d'azoto, risulta confermata l'identità delle sostanze variamente depurate, appare anche, da esse determinazioni, che la sostanza in parola non può rappresentare, o rappresentare esclusivamente, il pirazolone atteso. Essa corrisponde invece abbastanza bene alla formula $C_{11}H_{16}O_4N_4$, per la quale si calcola la composizione centesimale:

C 49,21 H 5,97 N 20,89

Ora, per un prodotto di questa formula, ricavato, come si disse, dalla azione di 2 molecole d'idrato d'idrazina sopra 1 di etere dimetil-piron-dicarbonico, potrebbe, a tutta prima, pensarsi alla struttura che segue:

$$\begin{array}{ccccc} & H_3C.C & — N(NH_2) — & C.CH_3 & \\ & \| & & \| & \\ H_5C_2OOC. & C & ——CO—— & C.CO.NH.NH_2 & \end{array}$$

alla quale infatti corrisponderebbe, esattamente, anche il contenuto di ossietile del nostro prodotto:

Sostanza, gr. 0,4948; ossietile, gr. 0,08357.
$—OC_2H_5$ %, trovato 16,89; calcolato per $C_{11}H_{16}O_4N_4$ 16,79.

Tuttavia, una simile interpretazione, *a priori* molto verosimile, è subito esclusa quando si tenga soltanto mente della nostra prima esperienza, nella quale, in condizioni di reazione assai più blande, si ha già la scissione del nucleo pironico, e si consegue la sintesi di un prodotto indubbiamente pirazolonico. E a parte ciò, il prodotto in questione non si comporta da idrazide, e mostra invece, in fatto di solubilità, e rispetto al cloruro ferrico (1), e agli alcali nella titolazione dell'idrogeno acido, un contegno che non differisce punto da quello dei pirazoloni.

Tenuto conto di tutto questo, e ricordando le previsioni svolte superiormente circa i prodotti azotati che possono attendersi dalla nostra reazione, noi saremmo indotti piuttosto a decomporre la formula suddetta nel modo che segue: $C_{11}H_{16}O_4N_4 = C_7H_{10}O_3N_2 + C_4H_6ON_2$, e a considerare, dunque, il prodotto in questione come risultante dai due pirazoloni che appunto la teoria lascia prevedere nella scissione del nostro composto pironico con due molecole di idrato di idrazina. Circa la loro maniera di unione, noi non vorremmo però nulla anticipare, se, cioè, essa sia di quella specie — alquanto oscura del resto — che è osservabile in molti dei cosiddetti composti molecolari, o se il composto rappresenti eventualmente un sale, quasi, in cui uno dei pirazoloni funga da acido e un altro da base, ecc.

Del resto, in favore di questa nostra ipotesi, noi non abbiamo finorà alcuna prova diretta, come ad es. quella che potrebbe venirci dall'identificare nel composto in parola i due pirazoloni sospettati, o dall'ottenere un prodotto con esso identico per cristallizzazione, dall'acqua, di una miscela equimolecolare di quelli (2). Sui risultati di simili tentativi ci riserbiamo di riferire in seguito, ma intanto vogliamo qui dare il risultato di un'esperienza crioscopica, il quale appoggerebbe la nostra ipotesi, risultando infatti da essa un peso molecolare basso, molto d'accordo con quello che si calcola per una miscela equimolecolare dei due pirazoloni detti.

Gr. 0,1753 di sostanza abbassarono di 0,34° il punto di congelamento di gr. 13,6 di acido acetico glaciale (p. f. 16,38°).

	Trovato	Calcolato	
		per la formula $C_{11}H_{16}O_4N_4$	per la miscela suddetta a 63,43 % di $C_7H_{10}O_3N_2$ e 36,57 % di $C_4H_6ON_2$
Peso molecolare	148	268	144

(1) Intensa colorazione rosso-bruna.

(2) Il rendimento tanto scarso con cui il pirazolone $C_7H_{10}O_3N_2$ si ottiene anche partendo dall'etere acetil-malonico, ci ha impedito finora di ricorrere a questa prova. Potemmo solo constatare che una miscela grossolana (fatta con piccole quantità di sostanza) di 3 parti del detto pirazolone con 2 parti di 3.metil-pirazolone, fondeva a 174°.

Chimica. — *Analisi termica di miscele binarie dei cloruri di metalli bivalenti* [1]. Nota di C. Sandonnini e G. Scarpa, presentata dal Socio G. Ciamician.

In una Nota presentata contemporaneamente a questa, uno di noi ha esposto le ragioni per cui pare interessante di studiare il comportamento nella solidificazione delle miscele binarie dei cloruri di elementi monovalenti.

Allo stesso scopo venne iniziata una vasta e completa serie di ricerche sui cloruri dei metalli bivalenti, portando la mia attenzione sulle coppie dei dieci elementi seguenti: magnesio, calcio, stronzio, bario, zinco, cadmio, mercurio (mercurico), stagno (stannoso), piombo, manganese (manganoso). Delle 45 possibili combinazioni binarie, pochissime sono state finora studiate e precisamente: Sr_2Cl_2 - $BaCl_2$, $CaCl_2$ - $BaCl_2$, $CdCl_2$-$BaCl_2$, $PbCl_2$ - $BaCl_2$ da O. Ruff e W. Plato [2], ma in modo non del tutto esauriente.

Alcune altre non sono accessibili all'esperienza, o perchè i sali relativi reagiscono chimicamente fra loro (es. $SnCl_2$ - $HgCl_2$), o perchè le loro temperature di fusione siano troppo diverse in modo che quella di uno oltrepassi il punto di ebollizione dell'altro.

In questa Nota riferiamo sui risultati ottenuti colle coppie $SnCl_2$ - $PbCl_2$, $MnCl_2$ - $CdCl_2$, $SnCl_2$ -$CdCl_2$, $MnCl_2$ - $SnCl_2$, $MnCl_2$ - $PbCl_2$. Il lavoro relativo alle altre è già avanzatissimo e verrà esposto in Note successive.

Le esperienze procedevano nel solito modo.

Le quantità in peso di miscela verranno indicate mano mano per ogni sistema.

Il punto di solidificazione del cloruro di manganese anidro non era noto.

Il cloruro anidro venne preparato per disidratazione del cloruro idrato in corrente di acido cloridrico gassoso e secco.

Il cloruro idrato veniva posto in strato sottile in una storta munita di una tubulatura, per cui entrava la corrente di acido cloridrico: la storta veniva moderatamente riscaldata in bagno a sabbia; il cloruro anidro così ottenuto, riscaldato in contatto dell'aria, svolge rapidamente cloro; in corrente di azoto fonde inalterato e solidifica a 650°; dalle curve di raffreddamento fino a 200° non risulta alcun punto di trasformazione.

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

[2] O. Ruff. e W. Plato, Ber. d. d. Chem. Gesch. 36, 2 (1903), 2357.

I punti di solidificazione dei sali impiegati riuscirono i seguenti:

$SnCl_2$	250°	$PbCl_2$	495°
$CdCl_2$	568°	$MnCl_2$	650°

Il punto di solidificazione del cloruro stannoso è in accordo con quello dato da Marx (1) (250°), O. Ruff. e W. Plato (2) dànno quello di $CdCl_2$ a 598°.

1. *Sistema* $SnCl_2$ - $PbCl_2$.

Vennero impiegati sempre 20 gr. di miscela. Le miscele fuse di cloruro stannoso e di cloruro di piombo solidificano a temperature intermedie ai punti di solidificazione dei componenti dando una serie continua di cristalli misti, il cui intervallo di cristallizzazione è assai stretto; tuttavia dalle curve di cristallizzazione questo intervallo ri sulta molto netto (fig. 1, tabella 1ª).

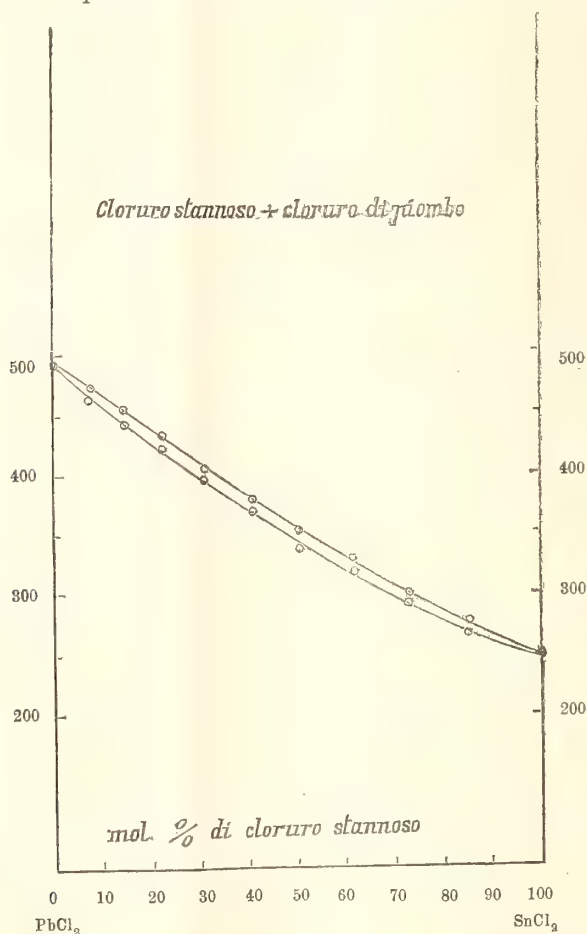



Fig. 1.

(1) Gmelin-Kraut's Handbuch d. anor. Chem., IV, 1, pag. 302.

(2) Ber. d. d. Chem. Gesch., 36, 2 (1903), pag. 237.

TABELLA 1ª

Mol. °/₀ $PbCl_2$	Inizio di cristallizz.	Fine di cristallizz.	Intervallo di cristallizz.
0	250°	—	—
7.06	270	259°	11°
14.6	298	287	11
22.7	328	319	9
31.0	350	339	11
40.7	378	378	8
50.30	403	393	10
61.3	430	420	10
73.1	450	440	10
85.8	473	461	12
100	495	—	—

2. *Sistema* $CdCl_2$ - $MnCl_2$.

Vennero sempre impiegati 10 grammi di miscela.

Le miscele fuse dei due componenti cristallizzano tutte tra i punti di solidificazione dei due componenti, dando origine ad una serie continua di cristalli misti, con netto intervallo di cristallizzazione (tabella 2ª, fig. 2).

TABELLA 2ª

Mol. °/₀ $CdCl_2$	Inizio di cristallizz.	Fine di cristallizz.	Intervallo di cristallizz.
0	650°	—	—
10	640	630°	10°
20	624	609	13
30	617	603	14
40	606	589	17
50	601	582	19
60	591	577	14
70	583	574	9
80	573	570	6
90	570	568	5
100	568	—	—

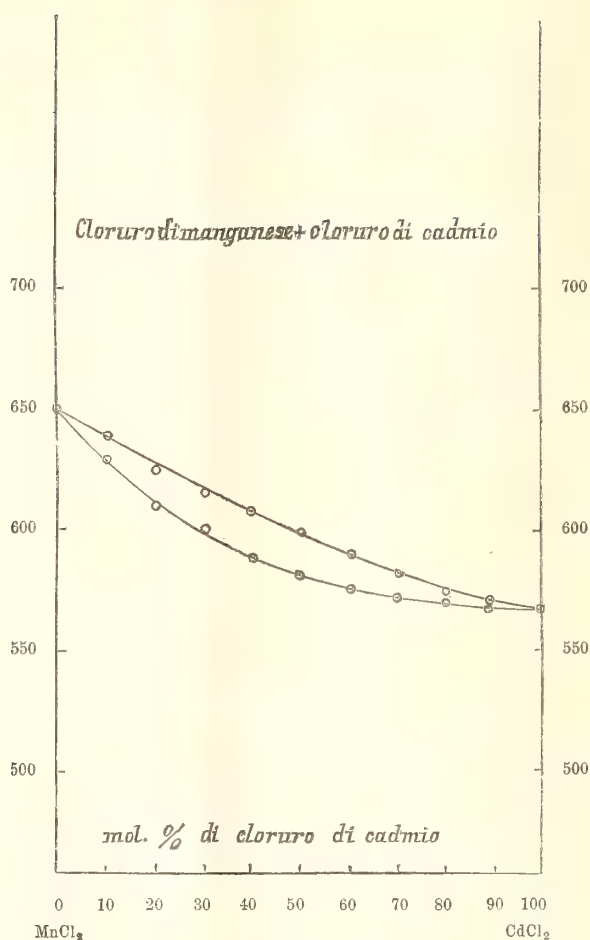



FIG. 2.

3. *Sistema* $SnCl_2$ - $CdCl_2$.

Vennero impiegati sempre 10 grammi di miscela.

Dal punto di solidificazione del cloruro di cadmio, la curva di cristallizzazione primaria scende sino ad un punto eutettico a 90 mol. % di cloruro stannoso e a 233° per risalire poi al punto di solidificazione del cloruro stannoso stesso.

L'arresto eutettico, rispettivamente a 5 e a 95 mol. % di $SnCl_2$, ha durata sufficientemente apprezzabile, da poter dedurre che i due componenti non siano solubili allo stato solido (tabella 3ª, fig. 3).

TABELLA 3ª

Mol. °/₀ Sn Cl_2	Temperatura cristaliizz. primaria	Temperatura eutettica	Durata eutettica
0	568°	—	—
5	560	233°	?
10	550	233	40″
20	525	231	50
30	507	233	80
40	478	235	100
50	441	238	120
60	415	232	160
70	360	235	170
80	286	233	180
85	270	235	200
90	eut.	233	210
95	240	233	100
100	250	—	—

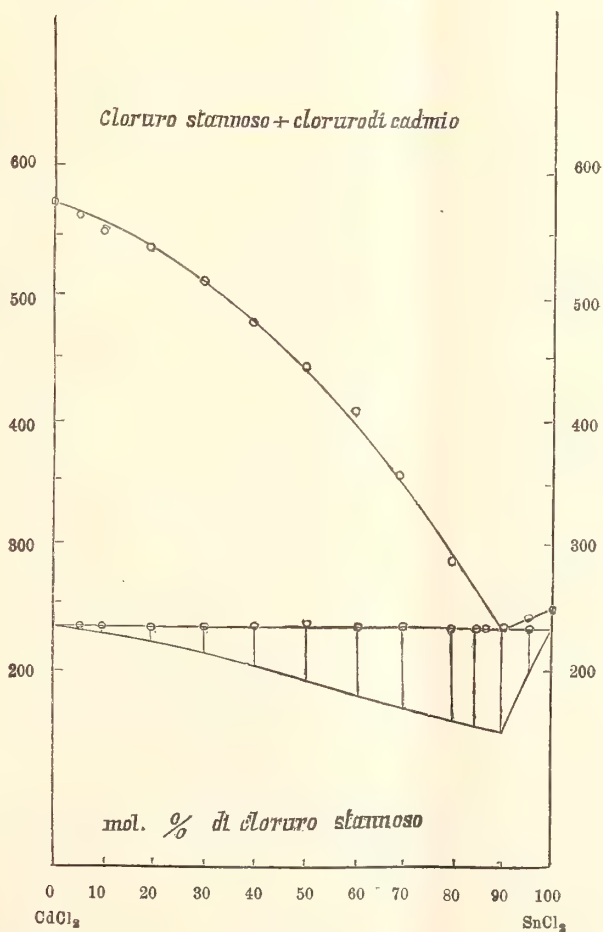



FIG. 3.

4. *Sistema* $SnCl_2$ - $MnCl_2$.

Vennero impiegati 10 grammi di miscela.

Anche per questo sistema si può dedurre che i due componenti non diano soluzioni solide.

La miscela eutettica giace a 95 mol. °/₀ di $SnCl_2$ e a 233° (tabella 4ª, fig. 4).

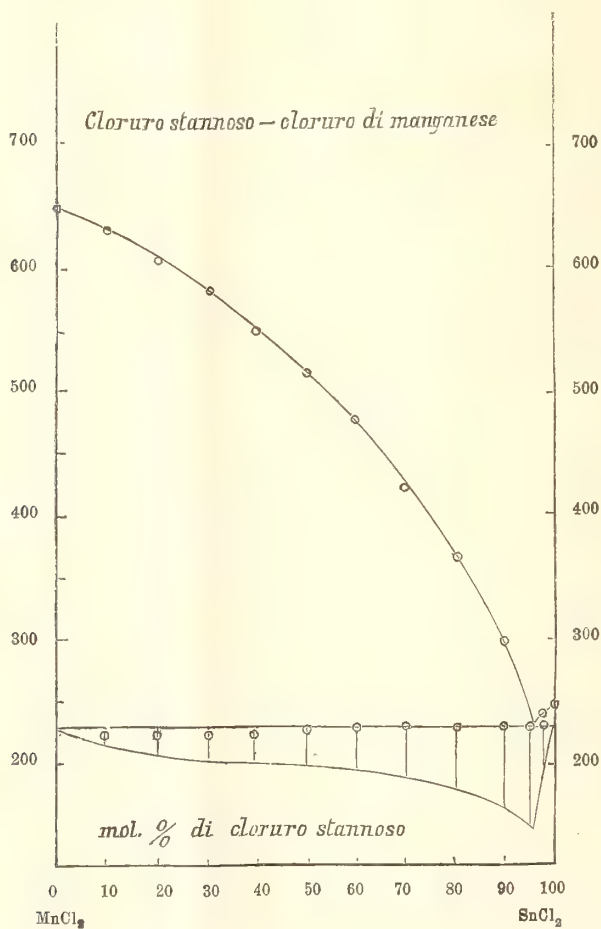



Fig. 4.

TABELLA 4ª

Mol % $SnCl_2$	Temperatura cristallizz. primaria	Temperatura eutettica	Durata arresto eutettico
0	650°	—	—
10	630	225°	30″
20	607	224	50
30	582	224	70
40	549	225	80
50	516	230	90
60	478	230	100
70	423	231	120
80	370	231	130
90	300	232	150
95	eut.	233	200
98	240	231	30
100	250	—	—

5. *Sistema* $PbCl_2$ - $MnCl_2$.

Venne usato un peso costante di 10 grammi.

I due componenti si sciolgono solo allo stato liquido, la miscela eutettica giace circa a 70 mol. % di $PbCl_2$ e a 408° (tabella 5ª, fig. 5)

TABELLA 5ª

Mol % $PbCl_2$	Temperatura cristallizz. primaria	Temperatura eutettica	Durata temperatura eutettica
0	650°	—	—
5	635	395°	—
10	627	401	30″
20	600	403	50
30	574	400	60
40	540	408	70
50	510	408	90
60	463	408	110
70	—	408	160
80	429	408	70
90	460	406	50
95	485	406	20
100	495	—	—

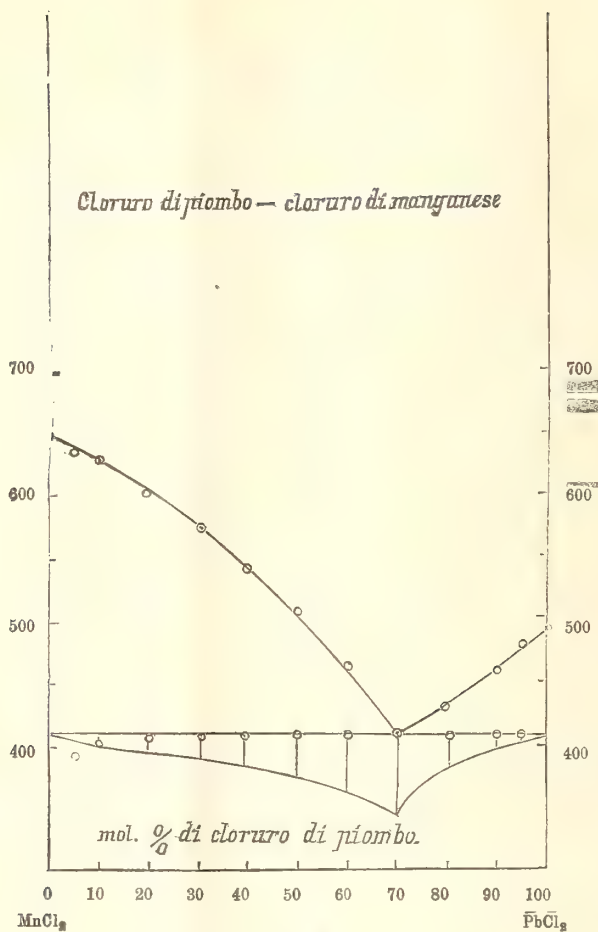



Fig. 5.

Riassumendo:

1) Il cloruro stannoso e il cloruro di piombo dànno cristalli misti in tutti i rapporti.

2) Il cloruro di cadmio e il cloruro manganoso dànno pure cristalli misti in tutti i rapporti.

3) Il cloruro di cadmio e il cloruro stannoso dànno un semplice eutettico; così pure si comportano le miscele del cloruro manganoso col cloruro stannoso e col cloruro di piombo.

Patologia. — *Sopra un caso di leptomeningite da Leishmania* [1]. Nota preliminare dei dott. Basile Carlo, La Cava Francesco, Visentini Arrigo, presentata dal Socio B. Grassi.

Uno di noi (La Cava) ha già comunicato al Congresso di Medicina interna [2] il caso di Kala-Azar che è oggetto del nostro studio, ed è ritornato su di esso in una Nota di recente data [3], segnalando per il primo la presenza di Leishmanie nel liquido cefalo-rachidiano.

Noi ne riportiamo qui in breve la storia clinica: Rocca Vincenzo, di anni 4 da Benestare presso Bovalino Calabro.

Nulla di notevole nel gentilizio, non vi è sifilide, nè tubercolosi nei precedenti ereditarî della famiglia. Il padre, contadino, è sano e robusto, così anche la madre, la quale non sofferse malattie degne di nota eccetto che malaria ed una infezione puerperale che durò a lungo dopo il parto, da cui nacque il nostro malato. Questi nacque a termine e regolarmente; però ebbe allattamento deficiente, ed in parte artificiale nei primi mesi di vita. All'età di due anni e mezzo circa, fu colto da febbre accompagnata da disturbi intestinali e diarrea. Malgrado cure chininiche e ricostituenti, le febbri continuarono con intermittenze più o meno lunghe, presentandosi ogni volta senza brivido, con scarso sudore e tendenza al sonno.

Nell'ottobre del 1909 egli fu colpito da convulsioni eclampsiche, le quali per circa sei mesi si rinnovarono spesse volte specialmente all'inizio di ogni ciclo febbrile. Dal marzo 1910 queste convulsioni non più si presentarono; ma ciò non pertanto le condizioni del bambino andarono aggravandosi. Egli cominciò gradatamente a diventar pallido e a dimagrare; la febbre continuò ancora a periodi: le intermittenze ora, però, non superarono i tre o quattro giorni. Si presentò quindi tumefazione addominale; comparvero piccole macchioline cutanee; non si notarono mai epistassi; mai edemi alla faccia, ma invece cefalea, disturbi gastrici e intestinali, dissenterici, enuresi notturna.

L'infermo, nel gennaio ultimo scorso fu accolto nella clinica medica di Roma, dove, ripetuta la puntura della milza [4] già antecedentemente fatta dal La Cava, fu confermata la diagnosi di Kala-Azar.

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Anatomia comparata della R. Università di Roma.

[2] Atti del XX Congresso Med. Interna. Roma, dicembre 1910.

[3] La Cava Franc., Rend. Accad. Lincei, 21 maggio 1911.

[4] Visentini allora, innestando il succo splenico su mezzo Novy-Neal-Nicolle, ottenne lo sviluppo del parassita nel liquido di condensazione delle culture (Basile-Visentini, Rendiconti Accad. Lincei, 23 aprile 1911).

L'infermo fu dimesso dalla clinica dopo 20 giorni di degenza, e tornato nella casa paterna presentò un continuo aggravarsi di tutti i sintomi morbosi [1].

La cefalea frontale ostinata fu il suo principale tormento. Poco per volta si cominciò ad osservare che il bambino non poteva più quasi camminare e si reggeva a stento in piedi prendendo un atteggiamento quasi rannicchiato, con gli arti inferiori piegati e il tronco curvo [2].

Cosicchè il bambino che prima, negli intervalli degli accessi febbrili, stava alzato prendendo parte ai giuochi dei suoi fratellini, adesso non abbandonava più il suo letto, disinteressandosi completamente alla vita circostante, e stando quasi in una specie di continuo torpore intellettuale e solo interrotto da qualche grido con cui accusava la sua grave cefalea.

Colpito da questo stato dell'infermo uno di noi (La Cava), credette opportuno di praticare il 6 aprile 1911 una puntura lombare. Nel liquido cefalorachidiano così ottenuto, come fu sopra ricordato, furono da lui riscontrate le Leishmanie.

Una grave stomatite, con ulcerazioni della mucosa orale, impedendo all'infermo di nutrirsi convenientemente, ne aggravò notevolmente le condizioni e ne affrettò la fine.

Dell'esame obbiettivo redatto nella clinica medica in Roma (sezione malattie tropicali, diretta dal prof. Gabbi), noi riporteremo solo pochissimi dati:

15 Gennaio 1911: Lo sviluppo intellettuale del bambino non è in rapporto all'età; egli non parla ancora con sicurezza e il suo frasario è assai limitato. Statura non proporzionata all'età, stato della nutrizione scaduto, pannicolo adiposo scomparso; masse muscolari gracili e piuttosto flaccide.

La pelle è di colorito bruno in tutto il corpo, il viso però è di un pallore lievemente terreo; mucose visibili pallide; palpebre leggermente tumide. I sensi specifici ad un esame sommario appariscono normali.

COLLO:

Nulla di notevole.

TORACE:

Ispezione; palpazione; percussione; ascoltazione: nulla di notevole.

[1] La Cava sottopose l'infermo a nuova puntura splenica il 5 marzo 1911, ed il materiale estratto fu in parte innestato in tubi di agar Novy-Neal-Nicolle che furono inviati al Gabbi. (Vedasi Franchini, *Malaria e malattie dei paesi caldi*, Marzo 1911).

[2] Questi sintomi sono identici a quelli che sono stati già osservati e descritti da uno di noi (Basile) nella sintomatologia della Leishmaniosi nel cane (Rend. Acc. Lincei, novembre 1910.

ADDOME:

Ispezione: esso appare notevolmente aumentato di volume e più nella sezione superiore che in quella inferiore. La parete addominale partecipa notevolmente agli atti del respiro.

Palpazione: col palpamento complessivo si constata che la parete è ovunqua cedevole, è indolente, all'infuori che nella sezione sinistra dove la milza presenta i seguenti caratteri: margine piuttosto rotondeggiante che è apprezzato all'altezza della spina iliaca ant-sup., superficie dura, indolente, regolare; essa è rotondeggiante e mobile sia agli atti del respiro, sia nei cambiamenti di posizione del tronco.

Il margine epatico è duro, regolare, indolente, acuto, sporge un dito e mezzo trasverso sotto l'arco costale sulla linea emiclaveare.

I gangli dell'inguine si presentano tumefatti; esiste liquido nella cavità del peritoneo.

Il bambino venne a morte il 5 giugno 1911. Dopo circa 12 ore dalla morte fu da noi eseguita l'autopsia (1).

Il reperto necroscopico fu quasi perfettamente identico a quello di un altro caso di Kala-Azar già pubblicato dal Visentini (2). Noteremo solo che aperta la cavità addominale la superficie del peritoneo apparve disseminata da numerose emorragie puntiformi. Nella cavità fu riscontrata una notevole quantità di liquido limpido color giallo citrino.

La milza, notevolmente ingrandita, presentava la capsula liscia, priva di aderenze. La polpa splenica (3) di color rosso-bruno era di consistenza un po' dura, ma friabile.

Il fegato, anche esso ingrandito, aveva superficie liscia e si presentava di un color rosa-pallido tendente al giallognolo.

Nel nostro caso presentava notevole interesse l'esame della cavità cranica. Vi notammo la dura madre ispessita, liscia in quasi tutta la sua superficie, tranne che in rapporto dei lobi frontali, dove presentava qualche aderenza al tavolato osseo. Era inoltre disseminata da numerose macchie emorragiche puntiformi.

(1) Alla famiglia dell'infermo ed al sindaco cav. Raffaele Mercurio del comune di Benestare, che per il puro interesse scientifico e umanitario hanno permesso l'autopsia, giungano i nostri ringraziamenti ed il plauso di chi ha fede nel progresso della scienza.

(2) Visentini, Pathologica, n. 50, Vol. II, anno 1910.

(3) Dalla milza e dal fegato furono seminati tubi di cultura (N. N. N) senza ottenere sviluppo di Leishmania. Anche questo fatto corrisponde pienamente al risultato avuto nel caso già descritto dal Visentini e trova spiegazione nel reperto microscopico dei preparati per strisciamento dei suddetti organi; nei quali si rinvennero le Leishmanie alterate. Ricordiamo che in vita erano state ripetute volte ottenute le culture mediante materiale estratto con punture spleniche (Visentini-La Cava).

Tolta la dura madre, notammo la superficie della aracnoide qua e là lievemente intorbidata; il liquido degli spazî subaracnoidei notevolmente aumentato, si presentò anche esso leggermente torbido e coi caratteri di essudato. Risaltò pure all'occhio una maggiore vascolarizzazione delle meningi.

Macroscopicamente nulla di anormale a carico dell'encefalo.

Questo reperto anatomo-patologico-macroscopico, spiega completamente i sintomi presentati dall'infermo e le osservazioni raccolte dal La Cava in una Nota precedente (presenza di Leishmanie nel liquido cefalo-rachidiano).

Al quadro clinico ed anatomo patologico del Kala-Azar si deve dunque aggiungere l'alterazione delle meningi cerebrali e principalmente delle meningi molli, cioè la *Leptomeningite* da *Leishmania*.

Questo fatto, dal punto di vista clinico, è stato recentemente descritto dal Morpurgo (21ª osservazione del Kala-Azar in Tunisi). Noi ne aggiungiamo qui la dimostrazione etiologica ed anatomo-patologica.

Solo osserviamo: nel nostro caso la determinazione meningea della Leishmania è avvenuta per la speciale vulnerabilità del sistema nervoso del bambino dimostrata dalle frequenti convulsioni eclampsiche? Oppure, la rarità di questa complicanza è dovuta al fatto che quasi mai, come nel nostro caso, il quadro del Kala-Azar si svolge per intero, ma viene interrotto nel suo decorso da una mortale malattia intercorrente che impedisce il verificarsi dell'ultima tappa della malattia nel sistema nervoso?

Ricordiamo che il Manson, fin dal 1903, era stato colpito da certi caratteri clinici comuni alla Tripanosomiasi e al Kala-Azar. Questa Leptomeningite da Leishmania, che in parte ricorda l'ultima localizzazione dei tripanosomi nell'organismo umano, costituisce certamente uno dei migliori caratteri di quella somiglianza clinica tra le due malattie, che fu genialmente intuita da questo illustre tropicalista.

Patologia. — *Sulla Leishmaniosi e sul suo modo di trasmissione.* Aggiunta alla 6ª Nota preliminare del dott. Carlo Basile, presentata dal Socio B. Grassi.

Mi preme fare un'aggiunta alla mia 6ª Nota *preliminare*.

Come risulta dal mio registro di laboratorio (che chiunque può controllare) e com'è noto, fra gli altri, al mio maestro prof. Grassi io, nelle mie quattro serie di esperimenti (19 febbraio, 19 marzo, 23 aprile, 18 giugno 1911), sono riuscito a trasmettere la Leishmaniosi a cani sani di Roma, mettendo loro addosso migliaia di pulci provenienti da Bordonaro. Sarebbe stato strano che io dopo aver trovato che le pulci di Bordonaro sono infette (nel tubo digerente) di Leishmania, nella proporzione del 4 per mille, mi fossi limitato a usarne «*poche*» come mi fa dire il Sangiorgi (Pathologica, 1° luglio).

Riconosco che nelle mie Note *preliminari*, riservandomi di fornire i dati di fatto, in una Nota *in esteso*, ho lasciata troppo indeterminata la quantità delle pulci adoperate; per ciò, stando alla lettera, potrebbe essere giustificata l'osservazione critica fattami dal Sangiorgi, della quale gli son grato, perchè mi offre l'occasione di toglier di mezzo, fin d'ora, qualsiasi equivoco.

Però io prego il Sangiorgi a voler rileggere bene i miei lavori e vedrà che la parola « *poche* » non è stata mai da me usata.

Aggiungo che ho riscontrato nel tubo digerente di una pulce *irritans* raccolta assieme a tante altre (8-16 giugno 1911) su cani di Catania, protozoi aflagellati identici a quelli già descritti dal Sangiorgi nelle pulci *serraticeps* (Pathologica, 15 gennaio 1911).

Colgo l'occasione per ripetere che ritengo ancora prematura l'identificazione dei protozoi del Sangiorgi alle Leishmanie da me già descritte nelle pulci (8 gennaio, 19 febbraio, 19 marzo 1911); essi differiscono spiccatamente.

Debbo dichiarare infine che non sono d'accordo col Sangiorgi quando scrive (Pathologica, 15 maggio 1911) « *che le condizioni nelle quali ebbe luogo il passaggio della Leishmaniosi da cane a cane* », nel mio (19 febbraio 1911) e nel suo esperimento (24 marzo 1911) « *sono identiche . . .* ». Egli all'autopsia di un cane [1] che per 4 mesi era vissuto insieme con un cane proveniente da Tunisi (sperimentalmente infettato di Leishmaniosi umana) ha trovato, all'esame microscopico dei preparati per strisciamento della milza, delle Leishmanie molto rare; manca in questo esperimento la prova che il cane non fosse precedentemente infetto; mancano i controlli e non sono state eliminate tutte le altre possibili cause di errore. Perciò l'unica osservazione del Sangiorgi è ben lungi dall'essere rigorosa come i miei esperimenti che riguardano oramai dieci cani.

[1] Su questo cane (2 mesi prima che venisse sacrificato) furono raccolte 39 pulci *serraticeps*; in due di esse il Sangiorgi notò la presenza di forme identiche a quelle da lui descritte nelle pulci raccolte sui cani di Catania « delle condizioni dei quali egli non ha potuto avere notizie ».

Fisiologia. — *Contributo alla conoscenza dell'ereptasi del succo intestinale* [1]. Nota del dott. GIUSEPPE AMANTEA, presentata dal Socio LUCIANI.

Sulla influenza che sostanze messe a contatto della mucosa intestinale (soluzioni di acidi, saponi, alcool, ecc.) esercitano sulla funzione di questa, è stato trattato da numerosi esperimentatori (Delezènne e Frouin [2], Frouin [3], Lombroso [4] ed altri). Per lo più l'argomento svolto rifletteva un problema limitato, se cioè si determinava una secrezione, e se questa era governata da un fattore umorale o da ordegni nervosi. Solo il Lombroso, avendo osservato che per le diverse secrezioni si avvertono differenze cospicue nell'aspetto fisico del secreto, ricercò se vi fossero anche differenze nelle attività enzimatiche. Per la *lipasi* agli appurò che si hanno secreti, nei quali è molto energica (secreto raccolto stimolando con acido oleico sciolto in bile), altri nei quali è mediocre (secreto raccolto per stimoli meccanici o per pilocarpina), altri nei quali è pressochè assente (secreto raccolto stimolando con acido cloridrico $\frac{n}{10} - \frac{n}{20}$). Senza trattenermi a ricordare le deduzioni tratte dall'autore da questi risultati, a contributo della digestione ed assorbimento del grasso, cui riguardavano le sue esperienze; avvertirò soltanto che recentemente B. C. P. Jansen [5] ha confermato questi risultati, aggiungendo che l'influenza speciale dell'acido oleico sciolto in bile si deve al liberarsi di acido colico e all'azione di quest'ultimo.

Per ciò che riguarda l'*ereptasi* intestinale, qualche autore aveva trattato dell'influenza di sostanze a contatto colla mucosa intestinale, quale fattore necessario per la produzione dell'enzima (Embden e Knoop [6], Cohnheim [7], K. Glaessner e A. Stauder) [8]; si ammise come condizione necessaria per tale produzione il contatto del succo pancreatico. Rientrerebbe questo feno-

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisiologia della R. Università di Roma, diretto dal prof. L. Luciani.

[2] Delezenne et Fronin, C. r. Soc. Biol., Paris, 1904, 1er sèm., pag. 319-322.

[3] A. Fronin, C. r. Soc. Biol., Paris, 1904, 1er sèm., pag. 461-463.

[4] U. Lombroso, Rend. R. Acc. Lincei, 1908, vol. XVII, serie 5ª, 2° semestre, pagg. 136-140.

[5] B. C. P. Jansen, Arch. di Farm. e Sc. affini, 1910, vol. X, pag. 244.

[6] Embden e Knoop, Hofmeister's Beitr. d. chem. Phys. u. Path., 1903, III, pagine 120-136.

[7] O. Cohnheim, Bioch. Centralb., 1903, I, pag. 169-178.

[8] K. Glaessner u. Stauder, Bioch. Zeitschr., 1910, XXV, pag. 204-214.

meno nella dottrina dell'adattamento, in quanto si tratterebbe della produzione di un enzima nel momento in cui può esser necessaria la sua presenza, essendo l'azione ereptica destinata a completare quella triptica.

Stando così le cose, mi è sembrato interessante studiare (seguendo il consiglio del prof. U. Lombroso, e indipendentemente dal problema vero e proprio dell'adattamento), anche per l'ereptasi del succo intestinale, le eventuali variazioni di attività per l'influenza di stimoli diversi portati a *diretto contatto* della mucosa enterica. Ciò sempre dopo aver confermato la presenza di ereptasi nel succo di segmenti intestinali isolati (anse alla Vella).

Ho utilizzato il succo intestinale di due cani operati di ansa intestinale alla Vella. Il succo è stato sempre raccolto a digiuno, mercè stimoli meccanici (4-5 palline di vetro o di altra sostanza chimicamente inerte, introdotte, a breve distanza l'una dall'altra, dall'estremità orale dell'ansa), e stimoli chimici (acqua cloroformica, Hcl a 0,5 %, Hcl in soluz. $\frac{n}{20}$, ac. oleico sciolto in bile al 4 %, Hbl sciolto in bile all'1 %, pilocarpina all'1 : 2000, ac. acetico a 0,5 %, peptone Witte al 4 %). Delle varie soluzioni si introducevano per solito nell'ansa 10-15 cm.^{3}; e solo dell'acido oleico in bile, e dell'Hcl a 0,5 %, 4-5 cm.^{3}. Il succo ottenuto coi varî stimoli si è sempre presentato differente nell'aspetto e nella quantità. Si è studiata l'azione delle varie specie di succo su una soluzione di peptone Witte e una di caseina Merck, preparate sciogliendo 4 grammi di sostanza in 100 cm.^{3} di acqua distillata (peptone) o di una debole soluzione di NaOH (caseina), sì da avere in entrambi i casi pressochè lo stesso grado di reazione (alcalina al tornasole, acida alla fenolftaleina). In cilindri graduati da 50 cm.^{3} si mettevano: 4 cm.^{3} di succo + 26 cm.^{3} della soluzione di peptone (o di caseina) + toluolo, e tutto si lasciava in termostato a 37°-39° C. Ogni 6, 12 e 24 ore, ovvero ogni 6, 24 e 48 ore si eseguiva su 10 cm.^{3} del liquido di ciascun cilindro la determinazione degli minoacidi formatisi col metodo del Sörensen (¹), adoperato anche recentemente e vantaggiosamente da Schaeffer e Terroine (²), e che si fonda sul fatto che « è possibile, dopo aggiunta di formolo, che dà coi gruppi aminici combinazioni metilate, determinare titrimetricamente la quantità di gruppi carbossilici prima e dopo la proteolisi, come in un qualsiasi stadio di essa » (Sörensen). La descrizione dettagliata del metodo si potrà cercare nel lavoro originale dello stesso Sörensen. Quantunque, anche secondo questo autore, il metodo serva poco bene a dosare gli acidi diamidati e gli acidi aromatici; tuttavia esso serve bene in esperienze comparative e permette perfettamente di seguire le digestioni, nel corso delle

(¹) S. P. L. Sörensen, Bioch. Zeitschr., 1908, vol. VII, pag. 45.

(²) Schaeffer et Terroine, Journal de Phys. et de Path. gèn., 1910, vol. 12, pagine 884-890 e 905-919.

quali si formino quantità abbastanza grandi di aminoacidi: lo hanno dimostrato tanto il Sörensen, quanto più recentemente London e Rivosch-Sandberg (1). Io ho creduto conveniente di sostituire alla soluzione di barite (o di soda) $\frac{n}{5}$, adoperata dai citati autori, una soluzione di soda $\frac{n}{10}$, allo scopo di attenuare le cause di errore in determinazioni, in cui si potevano prevedere risultati non molto accentuati.

Le digestioni sono sempre decorse asetticamente. Nelle seguenti due tabelle sono esposti i risultati delle mie esperienze; la quantità di aminoacidi è espressa dal numero di cm.^{3} di Na OH $\frac{n}{10}$ impiegati.

In base alle ricerche esposte mi sembra di poter concludere quanto segue:

1° Concordemente con quanto già aveva osservato il Weckers (2), e contrariamente all'opinione espressa da altri sulla dipendenza della produzione di *ereptasi* dalla presenza di succo pancreatico, si conferma che anche il succo di segmenti intestinali isolati (anse alla Vella) e quindi sottratti al contatto del succo pancreatico contiene un'*ereptasi*.

2° Esistono differenze — sebbene non molto spiccate — nell'attività ereptica del succo ottenuto coi diversi stimoli: è abbastanza attivo il succo da stimoli meccanici e da acido oleico sciolto in bile, mentre è pochissimo attivo quello da Hcl a 0,5 %; per gli altri stimoli provati si sono avuti risultati intermedî.

3° Possono trovarsi per uno stesso stimolo differenze anche abbastanza accentuate.

4° La quantità di aminoacidi sviluppatasi, è stata quasi sempre maggiore pel peptone che per la caseina; poche volte è stata pressochè uguale; una sola volta (succo da Hcl a 0,5 %) è stata alquanto maggiore per la caseina che per il peptone.

(1) London u. Rivosch-Sandberg, Zeitschr. für phys. Chem., 1909, vol. LXII, pag. 455.

(2) L. Weckers, Archives internat. de Physiol., 1904-1905, II, pag. 49-53.

TABELLA I. — (Cane I)

Qualità del succo		Dopo 6 ore		Dopo 12 ore		Dopo 24 ore		Dopo 6 ore		Dopo 24 ore		Dopo 48 ore	
		Peptone	Caseina	Peptone	Caseina	Peptone	Caseina	Peptone	Caseina	Peptone	Caseina	Peptone	Caseina
Succo da stimoli meccanici	cm³ di NaOH decinormale	4	—	7	—	10	—	5,8	2	10,5	5,5	15	10,1
		4	—	4	—	3,5	—	1	1	2,7	1	5	2,5
Succo da acqua cloroformica		1	1	2,5	1	4,5	1	2	1,3	4,5	2,5	7,7	4,5
		2,2	1	2,5	1,5	6	1,5	—	—	—	—	—	—
		2,5	1	3,3	1	7	1	—	—	—	—	—	—
Succo da HCl a 0,5 %		0,5	1	0,5	1,5	1,5	2	0,2	0,9	1,5	1,5	3,7	3,5
Succo da HCl $\frac{n}{20}$		1,8	2	4,8	3	10,6	6	—	—	—	—	—	—
		3,3	3,5	5,5	3,5	7,5	5	—	—	—	—	—	—
Succo da ac. oleico in bile al 4 %		2,5	0,7	4	1,5	10,5	2,5	3,7	3,1	9,3	5,5	12,5	9,7
		3	1,5	6,3	3,8	12	6	—	—	—	—	—	—
Succo da HCl in bile all'1 %		1,2	1,2	2,5	1,5	5	2,5	1,5	2	4	4,5	8,5	8
		1	1	1,5	1,5	3	2,5	—	—	—	—	—	—
Succo da pilocarpina all'1:2000		1,7	1,8	4,5	3	9	3,5	2,5	2	8,2	4	11,5	8,2
		4	2,5	6	3.5	10,4	6,2	—	—	—	—	—	—
		1,5	1,1	3	2.5	4	2,5	—	—	—	—	—	—
Succo da ac. acetico a 0,5 %		3,5	3,5	4,5	3,5	8	5	1,5	2	4	3,4	6,5	6,6
		4	3	7	4	10,7	7,5	—	—	—	—	—	—
Succo da peptone al 4 %		2,5	—	3	—	5	—	3,5	2,5	6,5	5.5	10	9,5
		—	—	—	—	—	—	3,5	3,5	9,5	7,5	13,7	9

TABELLA II. — (Cane II)

QUALITÀ DEL SUCCO		Dopo 6 ore		Dopo 12 ore		Dopo 24 ore		Dopo 6 ore		Dopo 24 ore		Dopo 48 ore	
		Peptone	Caseina	Peptone	Caseina	Peptone	Caseina	Peptone	Caseina	Peptone	Caseina	Peptone	Caseina
Succo da stimoli meccanici	cm³ di NaOH decinormale	11	—	14,5	—	21	—	5,5	1,2	11,8	3,5	14,3	4,5
		12	—	16	—	25	—	5,2	1,5	13,5	3,8	15	8,7
Succo da acqua cloroformica		6	--	12,5	—	19	—	1,8	1,5	8,1	2,7	13,5	7,8
		5,2	1,3	11	2,5	17,5	4,5	—	—	—	—	—	—
		4	0.5	4,7	0,8	9	1	—	—	—	—	—	—
Succo da HCl a 0,5 %		0,5	1,5	1	2	3,5	4	2,5	1,5	6,2	2,5	10,5	5,7
Succo da HCl $\frac{n}{20}$		1,5	2	3,5	2	5,7	2	—	—	—	—	—	—
		3,3	3	7	3,5	12	5,2	—	—	—	—	—	—
Succo da ac. oleico in bile al 4 %		4	1,2	8	2,7	13	7	4,5	3,1	11,5	6,3	16,5	11
		3	1,1	7,7	2,5	16	5,5	—	—	—	—	—	—
Succo da HCl in bile all'1 %		1,3	1,5	3,8	1,5	8,5	3	1	1,5	2,5	2	5,5	2,5
		1	1	3	1,5	8	2	—	—	—	—	—	—
Succo da pilocarpina all'1:2000		0,5	1	1,9	2	4	3	4,5	3	12,3	8	15	13
		6	2,5	9,5	3,7	16	8	—	—	—	—	—	—
		2,9	1	4,2	2	6,7	2,5	—	—	—	—	—	—
Succo da ac. acetico a 0,5 %		3	3	3,7	3	8,7	5,4	4	2	12	5,6	17,5	11,4
		2	2,6	5	3	9,3	5,1	—	—	—	—	—	—
Succo da peptone al 4 %		3,5	2,5	5,5	2,5	6,2	5	4,5	2,5	11,2	5,5	17	8
		—	—	—	—	--	—	3,9	2,8	10	6,5	15	12,5

E. M.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
(1875-76). Parte 1ª Transunti.
2ª Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*

Serie 3ª — Transunti. 76-84).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — Rendiconti Vol. I-VII. (1884-91).
di scienze fisiche, matematiche e naturali.
e di scienze morali, storiche e filologiche.
sse di scienze fisiche, matematiche e naturali. Vol. I-XX. (1892-1911). 2° Sem. Fasc. 2°.
Rendiconti *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XVIII. (1892-1910). Fasc 11°-12°.
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VIII. Fasc. 10°.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

Ermanno Loescher & C.° — *Roma, Torino e Firenze.*
Ulrico Hoepli. — *Milano, Pisa e Napoli.*

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei · qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell' art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all' autore. - *d*) Colla semplice proposta dell' invio della Memoria agli Archivi dell' Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall' art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell' ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 6 agosto 1911.

Matematica. — *Sopra una proprietà generale delle equazioni integrali ed integro-differenziali.* Nota del Socio VITO VOLTERRA.

1. In alcuni precedenti lavori ebbi più volte occasione di mostrare come da equazioni differenziali ordinarie o a derivate parziali si potesse pervenire a equazioni integro-differenziali con limiti costanti o con limiti variabili, passando dalle soluzioni delle une a quelle delle altre ([1]). Mi permetto qui di esporre su questo soggetto le considerazioni generali che mi hanno guidato nella trattazione di quei varî casi, ponendo a riscontro il passaggio a equazioni aventi limiti costanti coll'analogo passaggio a equazioni con limiti variabili e la natura diversa delle soluzioni che si trovano nell'uno e nell'altro caso.

2. Abbiansi le quantità finite

$$m_{hk}\,,\, n_{hk}\,,\, p_{hk}\,,\, q_{hk}\,,\, \dots \qquad (h\,,k=1\,,2\,,\dots g)$$

le quali siano fra loro permutabili, cioè tali che siano verificate le eguaglianze

$$\sum_1^g{}_l\, m_{hl}\, n_{lk} = \sum_1^g{}_l\, n_{hl}\, m_{lk}\,,$$

$$\sum_1^g{}_l\, n_{hl}\, p_{lk} = \sum_1^g{}_l\, p_{hl}\, n_{lk}\,,$$

$$\sum_1^g{}_l\, p_{hl}\, m_{lk} = \sum_1^g{}_l\, m_{hl}\, p_{lk}\,,$$

$$\dots\dots\dots\dots$$

per tutte le combinazioni due a due delle $m_{hk}\,,\, n_{hk}\,,\, p_{hk}\,,\, q_{hk}\,,\, \dots$

([1]) *Questioni generali sulle equazioni integrali ed integro-differenziali.* Rend. Acc. dei Lincei, vol. XIX, ser. 5ª, 1° sem., 20 febbraio 1910, § 8; *Equazioni integro-differenziali con limiti costanti.*. Ibid., vol. XX, ser. 5ª, 1° sem., 22 gennaio 1911,

Scriveremo le espressioni precedenti coi simboli $(m, n)_{hk} = (n, m)_{hk}$, $(n, p)_{hk} = (p, n)_{hk}$, $(p, m)_{hk} = (m, p)_{hk} \ldots$ e analogamente scriveremo $(m, n, p)_{hk} = ((m, n), p)_{hk}$ e così di seguito. Porremo poi

$$(m, m)_{hk} = (m^2)_{hk}$$

ed in generale, se α è il numero delle m contenute nella parentesi, scriveremo

$$(m, m, \ldots m)_{hk} = (m^\alpha)_{hk}$$

in modo che il significato della espressione

$$(m^\alpha, n^\beta, p^\gamma, q^\delta, \ldots)_{hk},$$

in cui $\alpha, \beta, \gamma, \delta \ldots$ sono numeri interi, resta perfettamente definito.

3. Ciò premesso, siano

$$\Sigma_\alpha \Sigma_\beta \Sigma_\gamma \Sigma_\delta \ldots a_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} \ldots z^\alpha u^\beta v^\gamma w^\delta \ldots$$
$$\Sigma_\alpha \Sigma_\beta \Sigma_\gamma \Sigma_\delta \ldots b_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} \ldots z^\alpha u^\beta v^\gamma w^\delta \ldots$$

delle *funzioni intere* qualsiasi delle variabili complesse $z, u, v, w \ldots$ con $a_{0,0,0\ldots} = b_{0,0,0\ldots} = 0$. Poniamo

$$\frac{\Sigma_\alpha \Sigma_\beta \Sigma_\gamma \Sigma_\delta \ldots a_{\alpha,\beta,\gamma,\delta\ldots} z^\alpha u^\beta v^\gamma w^\delta \ldots}{1 + \Sigma_\alpha \Sigma_\beta \Sigma_\gamma \Sigma_\delta \ldots b_{\alpha,\beta,\gamma,\delta\ldots} z^\alpha u^\beta v^\gamma w^\delta \ldots} =$$
$$= \Sigma_\alpha \Sigma_\beta \Sigma_\gamma \Sigma_\delta \ldots c_{\alpha,\beta,\gamma,\delta\ldots} z^\alpha u^\beta v^\gamma w^\delta \ldots$$

Evidentemente, mentre gli sviluppi che compariscono al numeratore ed al denominatore sono validi qualunque siano i valori di $z, u, v, w \ldots$, l'ultimo sviluppo varrà, in generale, soltanto finchè i moduli di queste variabili saranno inferiori a dati limiti.

Costruiamo poi le funzioni

$$(1)\quad \Phi_{hk}(z, u, v, w \ldots) = \Sigma_\alpha \Sigma_\beta \Sigma_\gamma \Sigma_\delta \ldots a_{\alpha,\beta,\gamma,\delta\ldots} (m^\alpha n^\beta p^\gamma q^\delta \ldots)_{hk} z^\alpha u^\beta v^\gamma w^\delta \ldots$$

$$(2)\quad \Psi_{hk}(z, u, v, w \ldots) = \Sigma_\alpha \Sigma_\beta \Sigma_\gamma \Sigma_\delta \ldots b_{\alpha,\beta,\gamma,\delta\ldots} (m^\alpha n^\beta p^\gamma q^\delta \ldots)_{hk} z^\alpha u^\beta v^\gamma w^\delta \ldots$$

$$(3)\quad \mathrm{F}_{hk}(z, u, v, w \ldots) = \Sigma_\alpha \Sigma_\beta \Sigma_\gamma \Sigma_\delta \ldots c_{\alpha,\beta,\gamma,\delta\ldots} (m^\alpha n^\beta p^\gamma q^\delta \ldots)_{hk} z^\alpha u^\beta v^\gamma w^\delta \ldots$$

Avremo i teoremi seguenti:

1°) *Le funzioni* $\Phi_{hk}(z, u, v, w \ldots)$, $\Psi_{hk}(z, u, v, w \ldots)$ *sono funzioni intere delle variabili complesse* $z, u, v, w \ldots$

2°) *La funzione* $\mathrm{F}_{hk}(z, u, v, w \ldots)$ *è il rapporto di due funzioni intere delle variabili* $z, u, v, w \ldots$

3°) $\Phi_{hk}, \Psi_{hk}, \mathrm{F}_{hk}$ *sono permutabili colle* $m_{hk}, n_{hk}, p_{hk}, q_{hk} \ldots$

Per dimostrare la prima proposizione basta osservare che, scelti arbitrariamente i numeri positivi $R_1, R_2, R_3, R_4 \ldots$, potremo trovare un numero positivo M tale che

$$|a_{\alpha,\beta,\gamma,\delta\ldots}| < \frac{M}{R_1^\alpha R_2^\beta R_3^\gamma R_4^\delta \ldots}.$$

Siano ora $m_1, m_2, m_3, m_4, \ldots$ respettivamente i limiti superiori dei valori assoluti delle

$$g m_{hk}, g n_{hk}, g p_{hk}, g q_{hk} \ldots \qquad (h, k = 1, 2 \ldots g)$$

sarà

$$|a_{\alpha,\beta,\gamma,\delta\ldots}(m^\alpha n^\beta p^\gamma q^\delta \ldots)_{hk}| < \frac{M}{\left(\frac{R_1}{m_1}\right)^\alpha \left(\frac{R_2}{m_2}\right)^\beta \left(\frac{R_3}{m_3}\right)^\gamma \left(\frac{R_4}{m_4}\right)^\delta \cdots}$$

quindi la serie (1) è convergente finchè

$$|z| < \frac{R_1}{m_1}, \quad |u| < \frac{R_2}{m_2}, \quad |v| < \frac{R_3}{m_3}, \quad |w| < \frac{R_4}{m_4}, \ldots$$

e, poichè $R_1, R_2, R_3, R_4, \ldots$ possono scegliersi tanto grandi quanto si vuole, così la serie (1) sarà una funzione intera. Nello stesso modo si dimostra che la serie (2) è pure intera.

Per dimostrare la seconda proposizione si consideri il sistema di equazioni algebriche lineari

$$\text{(A)} \qquad X_{hk} + \sum_1^g {}_l \Psi_{hl} X_{lk} = \Phi_{hk}. \quad (h, k = 1, 2, \ldots g)$$

Esso evidentemente è soddisfatto se alle incognite X_{hk} noi sostituiamo le F_{hk}. Ma se risolviamo il sistema algebrico precedente (A) noi troviamo che le X_{hk} si esprimono come rapporti di polinomî razionali e interi nelle Φ_{hk} e Ψ_{hk}, quindi come rapporti di funzioni intere nelle $z, u, v, w, \ldots$ Il denominatore comune di questi rapporti non è identicamente nullo, giacchè esso si riduce eguale all'unità per $z = u = v = w = \cdots = 0$. La 2ª proposizione è dunque dimostrata.

La terza proposizione resulta immediatamente osservando che le Φ_{hk}, Ψ_{hk}, F_{hk} sono serie i cui termini sono permutabili colle $m_{hk}, n_{hk}, p_{hk}, q_{hk}, \ldots$

4. Seguendo il concetto fondamentale che ho posto a base di tutti gli studî sulle equazioni integrali ed integro-differenziali, si ha che facendo crescere indefinitamente il numero g, mentre $m_1, m_2, m_3, m_4 \ldots$ si mantengono finiti, si passa facilmente dalle quantità $m_{hk}, n_{hk}, p_{hk}, q_{hk}, \ldots$ alle funzioni finite e continue permutabili di *seconda specie* (¹) $S_1(x, y), S_2(x, y), S_3(x, y), S_4(x, y), \ldots$ tali cioè che

$$\ddot{S}_i \ddot{S}_h(x, y) = \ddot{S}_h \ddot{S}_i(x, y) = \int_0^1 S_i(x, \xi) S_h(\xi, y) d\xi =$$

$$= \int_0^1 S_h(x, \xi) S_i(\xi, y) d\xi$$

(¹) *Questioni generali sulle equazioni integrali ed integro-differenziali,* precedentemente citata, § 8.

e nel caso limite i teoremi del § precedente conducono alle seguenti proposizioni:

1°) *Le funzioni*

$$\Phi(z, u, v, w, \dots \mid x, y) = \Sigma_\alpha \Sigma_\beta \Sigma_\gamma \Sigma_\delta \dots a_{\alpha,\beta,\gamma,\delta\dots} \ddot{S}_1^\alpha \ddot{S}_2^\beta \ddot{S}_3^\gamma \ddot{S}_4^\delta \dots z^\alpha u^\beta v^\gamma w^\delta \dots$$

$$\Psi(z, u, v, w, \dots \mid x, y) = \Sigma_\alpha \Sigma_\beta \Sigma_\gamma \Sigma_\delta \dots b_{\alpha,\beta,\gamma,\delta\dots} \ddot{S}_1^\alpha \ddot{S}_2^\beta \ddot{S}_3^\gamma \ddot{S}_4^\delta \dots z^\alpha u^\beta v^\gamma w^\delta \dots$$

sono funzioni intere delle variabili complesse $z, u, v, w \dots$

2°) *La funzione*

$$F(z, u, v, w, \dots \mid x, y) = \Sigma_\alpha \Sigma_\beta \Sigma_\gamma \Sigma_\delta \dots c_{\alpha,\beta,\gamma,\delta\dots} \ddot{S}_1^\alpha \ddot{S}_2^\beta \ddot{S}_3^\gamma \ddot{S}_4^\delta \dots z^\alpha u^\beta v^\gamma w^\delta \dots$$

è il rapporto di due funzioni intere di $z, u, v, w, \dots$

3°) *Le*

$$\Phi(z, u, v, w, \dots \mid x, y), \ \Psi(z, u, v, w, \dots \mid x, y), \ F(z, u, v, w, \dots \mid x, y),$$

considerate come funzioni di x, y, *sono funzioni permutabili di 2ª specie colle* $S_1(x, y)$, $S_2(x, y)$, $S_3(x, y)$, $S_4(x, y) \dots$

Finalmente la funzione $F(z, u, v, w, \dots \mid x, y)$ potrà ottenersi risolvendo l'equazione integrale

$$\text{(A')} \qquad \begin{gathered} F(z, u, v, w \dots \mid x, y) + \\ + \int_0^1 \Psi(z, u, v, w, \dots \mid x, \xi) F(z, u, v, w, \dots \mid \xi, y) \, d\xi = \\ = \Phi(z, u, v, w, \dots \mid x, y). \end{gathered}$$

5. Supponiamo ora di avere un sistema di equazioni algebriche o differenziali di un ordine qualsiasi

$$\text{(4)} \qquad \begin{gathered} g_s\Big(z, z_1, z_2, \dots, u, u_1, u_2, \dots, v, v_1, v_2, \dots, w, w_1, w_2, \dots, \mathfrak{F}_1, \mathfrak{F}_2, \dots, \dots \\ \dots \frac{\partial^{\lambda+\lambda_1+\dots+\mu+\mu_1\dots} \mathfrak{F}_h}{\partial z^\lambda \, \partial z^{\lambda_1} \dots \partial u^\mu \, \partial u^{\mu_1} \dots} \dots \Big) = 0 \\ (s = 1, 2, \dots r), \end{gathered}$$

ove $z, z_1, z_2, \dots, u, u_1, u_2, \dots$ figurano come variabili indipendenti di derivazione, $v, v_1, v_2, \dots, w, w_1, w_2, \dots$ come parametri $\mathfrak{F}_1, \mathfrak{F}_2, \dots$ come funzioni incognite e supponiamo, per semplicità, che i primi membri siano polinomî razionali e interi delle diverse quantità che vi entrano.

Ammettiamo che esistano delle soluzioni $\mathfrak{F}_1, \mathfrak{F}_2, \dots$ che si annullino nel punto $z = u = v = w = \dots = 0$, regolari nell'intorno in questo punto e che siano esprimibili mediante *rapporti di funzioni intere* delle variabili indipendenti $z, u, \dots$ e dei parametri $v, w, \dots$, mentre le altre variabili e

gli altri parametri $z_1, z_2, \dots, u_1, u_2, \dots, v_1, v_2, \dots, w_1, w_2, \dots$ variano entro campi determinati.

Tali soluzioni potranno scriversi

$$\mathfrak{F}_s = \frac{\Sigma_\alpha \Sigma_\beta \Sigma_\gamma \Sigma_\delta \dots a^{(s)}_{\alpha,\beta,\gamma,\delta\dots} z^\alpha u^\beta v^\gamma w^\delta \dots}{1 + \Sigma_\alpha \Sigma_\beta \Sigma_\gamma \Sigma_\delta \dots b^{(s)}_{\alpha,\beta,\gamma,\delta\dots} z^\alpha u^\beta v^\gamma w^\delta \dots} =$$

$$= \Sigma_\alpha \Sigma_\beta \Sigma_\gamma \Sigma_\delta \dots c^{(s)}_{\alpha,\beta,\gamma,\delta\dots} z^\alpha u^\beta v^\gamma w^\delta \dots,$$

ove l'ultimo sviluppo sarà, in generale, valido finchè i moduli di $z, u, v, w, \dots$ saranno inferiori a dati limiti, mentre gli sviluppi del numeratore e denominatore denotano funzioni intere.

Se prendiamo le espressioni

$$\mathfrak{f}_s = \Sigma_\alpha \Sigma_\beta \Sigma_\gamma \Sigma_\delta \dots c^{(s)}_{\alpha,\beta,\gamma,\delta\dots} (z\xi_1)^\alpha (u\xi_2)^\beta (v\xi_3)^\gamma (w\xi_4)^\delta \dots,$$

in cui $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4, \dots$ sono parametri costanti diversi o eguali fra loro, esse verificheranno delle relazioni che si dedurranno immediatamente dalle (4) e potranno ridursi a forma razionale e intera che scriveremo

$$G_s\left(z, z_1, \dots, u, u_1, \dots, v, v_1, \dots, w, w_1, \dots, \mathfrak{f}_1, \mathfrak{f}_2, \dots \right.$$
$$\left. \dots \frac{\partial^{\lambda+\lambda_1+\dots+\mu+\mu_1+\dots} \mathfrak{f}_h}{\partial z^\lambda \partial z_1^{\lambda_1} \dots \partial u^\mu \partial u_1^{\mu_1}} \dots, \xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots \right) = 0.$$

Ciò premesso costruiamo le funzioni

$$F_s(z, \dots, u, \dots, | x, y) =$$
$$= \Sigma_\alpha \Sigma_\beta \Sigma_\gamma \Sigma_\delta \dots c^{(s)}_{\alpha,\beta,\gamma,\delta\dots} z^\alpha u^\beta v^\gamma w^\delta \dots \ddot{S}_1^\alpha \ddot{S}_2^\beta \ddot{S}_3^\gamma \ddot{S}_4^\delta \dots$$

ove $S_1, S_2, S_3, S_4 \dots$ sono funzioni permutabili di seconda specie. Esse saranno, in virtù delle precedenti proposizioni, rapporti di funzioni intere delle $z, u, v, w, \dots$ e verificheranno le relazioni

$$G_s\left(z, z_1, \dots, u, u_1, \dots, v, v_1, \dots, w, w_1, \dots, \ddot{F}_1, \ddot{F}_2 \dots \right.$$
$$\left. \dots \frac{\partial^{\lambda+\lambda_1+\dots+\mu+\mu_1\dots} \ddot{F}_h}{\partial z^\lambda \partial z_1^{\lambda_1} \dots \partial u^\mu \partial u_1^{\mu_1}} \dots, \ddot{S}_1, \ddot{S}_2, \ddot{S}_3 \dots \right) = 0,$$

ove il doppio punto situato sopra alle $S_1, S_2, S_3, S_4, \dots, F_1, F_2, \dots$ e alle loro derivate denota che i simboli di operazioni di potenza e moltiplicazione

ad esse applicate, che figurano nelle espressioni delle G_s, vanno interpretati come operazioni di composizione.

Se inizialmente la condizione che le $\mathfrak{F}_s$ si annullino per $z = u = v = = w = \cdots = 0$ non fosse soddisfatta, basterebbe moltiplicare le $\mathfrak{F}_s$ per dei parametri per ottenerla verificata.

Analogamente, se nel punto $z = u = v = w = \cdots = 0$ qualche denominatore delle $\mathfrak{F}_s$ si annullasse, basterebbe fare un cambiamento di variabili $z' = z - a_1$, $u' = u - a_2$, $v' = v - a_3$, $w' = w - a_4$, ... perchè nell'intorno del punto $z' = u' = v' = w' = \cdots = 0$ le $\mathfrak{F}_s$ fossero regolari.

6. Noi possiamo quindi enunciare la proposizione generale seguente:

Ad ogni problema algebrico o differenziale, la cui soluzione conduce a funzioni esprimibili come rapporti di funzioni intere di un certo numero di variabili, corrisponde un problema integrale o integro-differenziale la cui soluzione è pure esprimibile mediante rapporti di funzioni intere delle stesse variabili.

I due problemi possono dirsi correlativi e dalla soluzione dell'uno si può passare a quella dell'altro.

La generalità di questa proposizione è facile a riconoscersi. Per persuadersene basta pensare alla vasta serie di problemi (come quelli che s'incontrano nella teoria delle funzioni ellittiche, abeliane ecc.) che conducono a funzioni espresse come rapporti di funzioni intere.

Noi abbiamo accennato già in precedenti Memorie a due esempî: uno il quale porta ad una nuova classe di trascendenti meromorfe che comprende le funzioni ellittiche [1], l'altra alla determinazione della soluzione fondamentale di una equazione integro-differenziale a limiti costanti ottenuta come estensione della equazione di Laplace [2].

Nel primo esempio si partiva da un sistema di equazioni differenziali ordinarie le cui soluzioni (funzioni ellittiche) erano rapporti di funzioni intere della variabile indipendente.

Nel secondo esempio si partiva da una equazione alle derivate parziali e si considerava la soluzione come rapporto di due funzioni intere di un certo numero di parametri.

È facile riconoscere quale posizione assume il problema della risoluzione delle equazioni integrali lineari nel campo generale di questioni abbracciato dalla proposizione del § precedente. Esso rappresenta il caso più elementare che possa presentarsi, ossia esso è il *correlativo* del problema della risoluzione di una equazione algebrica di 1° grado, il quale evidente-

[1] *Questioni generali sulle equazioni integrali ed integro-differenziali,* precedentemente citata, § 8.

[2] *Equazioni integro-differenziali con limiti costanti,* prec. citata.

mente conduce ad una funzione *meromorfa* dei suoi coefficienti. Infatti se abbiamo l'equazione

$$(v + v_1)\,\mathfrak{F} = w \tag{5}$$

la soluzione sarà

$$\mathfrak{F} = \frac{w}{v + v_1}$$

e supponendo $v_1 \gtrless 0$ il problema correlativo sarà

$$v_1\,F(x, y) + v \int_0^1 F(x, \xi)\,S_1(\xi, y)\,d\xi = w\,S_2(x, y)$$

ove S_1 e S_2 sono funzioni permutabili di seconda specie [1].

Si rifletta ora a tutto l'insieme dei problemi i quali conducono a soluzioni rapporti di funzioni intere in confronto al problema (5) e si avrà il grado di generalità delle questioni integrali e integro-differenziali che scaturiscono dalla proposizione generale del § precedente in confronto al problema delle equazioni integrali lineari.

7. Ritorniamo alla considerazione delle quantità

$$m_{hk}\,,\ n_{hk}\,,\ p_{hk}\,,\ q_{hk}\,,\ldots$$

e supponiamo ora

$$k > h$$

e alla permutabilità intesa nel senso esaminato nel § 1 sostituiamo l'altra condizione

$$\sum_{h+1}^{k-1}{}_l\, m_{hl}\, n_{lk} = \sum_{h+1}^{k-1}{}_l\, n_{hl}\, m_{lk}\,, \tag{6}$$

e le analoghe per tutte le combinazioni due a due delle $m_{hk}, n_{hk}, p_{hk}, q_{hk}, \ldots$

Per denotare le espressioni (6) faremo uso dei simboli

$$[m, n]_{hk} = [n, m]_{hk}\,,$$

ossia sostituiremo alle parentesi tonde del § 1 le parentesi quadre. Scriveremo

$$\Big[[m, n], p\Big]_{hk} = [m, n, p]_{hk}\,,$$

$$[m, m]_{hk} = [m^2]_{hk}\,,$$

e così di seguito.

[1] Il caso in cui S_2 e F sono indipendenti da x segue immediatamente dalla risoluzione dell'equazione precedente, come è ben noto.

Se ora noi costruiamo le funzioni

$$\varphi_{hk}(z, u, v, w, \ldots) = \Sigma_\alpha \Sigma_\beta \Sigma_\gamma \Sigma_\delta \ldots a_{\alpha,\beta,\gamma,\delta\ldots} [m^\alpha n^\beta p^\gamma q^\delta \ldots]_{hk} z^\alpha u^\beta v^\gamma w^\delta \ldots$$
$$\psi_{hk}(z, u, v, w, \ldots) = \Sigma_\alpha \Sigma_\beta \Sigma_\gamma \Sigma_\delta \ldots b_{\alpha,\beta,\gamma,\delta\ldots} [m^\alpha n^\beta p^\gamma q^\delta \ldots]_{hk} z^\alpha u^\beta v^\gamma w^\delta \ldots$$
$$f_{hk}(z, u, v, w, \ldots) = \Sigma_\alpha \Sigma_\beta \Sigma_\gamma \Sigma_\delta \ldots c_{\alpha,\beta,\gamma,\delta\ldots} [m^\alpha n^\beta p^\gamma q^\delta \ldots]_{hk} z^\alpha u^\beta v^\gamma w^\delta \ldots$$

avremo che *esse saranno funzioni intere di* $z, u, v, w \ldots$ *e saranno permutabili, nel senso ora considerato, con* $m_{hk}, n_{hk}, p_{hk}, q_{hk} \ldots$

Che φ_{hk} e ψ_{hk} siano funzioni intere è ovvio. Che lo sia anche f_{hk} si dimostra osservando che le equazioni

$$\text{(B)} \qquad x_{hk} + \sum_{h+1}^{k-1}{}_l \, \psi_{hl} \, x_{lk} = \varphi_{hk}$$

sono soddisfatte prendendo $x_{hk} = f_{hk}$ e che risolvendo le (B) rispetto alle x_{hk} si esprimono queste quantità mediante polinomî razionali ed interi nelle φ_{hk} e ψ_{hk}.

8. Nel caso adesso contemplato, con un passaggio al limite analogo a quello a cui abbiamo accennato nel § 4, si passa dalle quantità $m_{hk}, n_{hk}, p_{hk}, q_{hk}, \ldots$ alle funzioni finite e continue permutabili di 1ª specie [1] $s_1(x, y)$, $s_2(x, y)$, $s_3(x, y)$, $s_4(x, y)$, ..., cioè tali che

$$\int_x^y s_i(x, \xi) \, s_h(\xi, y) \, d\xi = \int_x^y s_h(x, \xi) \, s_i(\xi, y) \, d\xi ,$$

e la proposizione del § precedente nel caso limite diviene:

Le funzioni

$$\varphi(z, u, v, w, \ldots | x, y) = \Sigma_\alpha \Sigma_\beta \Sigma_\gamma \Sigma_\delta \ldots a_{\alpha,\beta,\gamma,\delta\ldots} \overset{\alpha}{s_1} \overset{\beta}{s_2} \overset{\gamma}{s_3} \overset{\delta}{s_4} \ldots z^\alpha u^\beta v^\gamma w^\delta \ldots$$

$$\psi(z, u, v, w, \ldots | x, y) = \Sigma_\alpha \Sigma_\beta \Sigma_\gamma \Sigma_\delta \ldots b_{\alpha,\beta,\gamma,\delta\ldots} \overset{\alpha}{s_1} \overset{\beta}{s_2} \overset{\gamma}{s_3} \overset{\delta}{s_4} \ldots z^\alpha u^\beta v^\gamma w^\delta \ldots$$

$$f(z, u, v, w, \ldots | x, y) = \Sigma_\alpha \Sigma_\beta \Sigma_\gamma \Sigma_\delta \ldots c_{\alpha,\beta,\gamma,\delta\ldots} \overset{\alpha}{s_1} \overset{\beta}{s_2} \overset{\gamma}{s_3} \overset{\delta}{s_4} \ldots z^\alpha u^\beta v^\gamma w^\delta \ldots$$

(*in cui i simboli di potenza e di moltiplicazione applicate alle* $s_1, s_2, s_3, s_4, \ldots$ *denotano operazioni di composizione di 1ª specie*) *sono funzioni intere delle variabili complesse* $z, u, v, w, \ldots$ *e, considerate come funzioni di* x, y, *sono funzioni permutabili di 1ª specie colle* $s_1(x, y)$, $s_2(x, y)$, $s_3(x, y)$, $s_4(x, y)$, ...

[1] *Questioni generali sulle equazioni integrali ed integro-differenziali*, precedentemente citata, § 1.

Inoltre la funzione $f(z, u, v, w, \ldots | x, y)$ potrà ottenersi risolvendo l'equazione integrale

$$
\text{(B')} \qquad \begin{aligned} & f(z, u, v, w, \ldots | x, y) + \\ & + \int_x^y \psi(z, u, v, w, \ldots | x, \xi) \, f(z, u, v, w, \ldots | \xi, y) \, d\xi = \\ & = \varphi(z, u, v, w, \ldots | x, y) . \end{aligned}
$$

9. Riprendiamo le equazioni (4) e costruiamo le funzioni

$$
f_s(z \ldots u \ldots | x, y) = \Sigma_\alpha \Sigma_\beta \Sigma_\gamma \Sigma_\delta \ldots c^{(s)}_{\alpha,\beta,\gamma,\delta\ldots} z^\alpha u^\beta v^\gamma w^\delta \ldots s_1^\alpha s_2^\beta s_3^\gamma s_4^\delta \cdots ,
$$

ove le operazioni applicate alle $s_1, s_2, s_3, s_4, \ldots$ debbono intendersi operazioni di composizione di 1ª specie. Esse saranno funzioni intere delle z, $u, v, w, \ldots$ e verificheranno le relazioni

$$
\mathrm{G}_s\Big(z, z_1, \ldots, u, u_1, \ldots, v, v_1, \ldots, w, w_1, \ldots, \dot{f}_1, \dot{f}_2, \ldots \\ \ldots \frac{\partial^{\lambda+\lambda_1+\cdots+\mu+\mu_1\cdots} \dot{f}_h}{\partial z^\lambda \, \partial z_1^{\lambda_1} \ldots \partial u^\mu \, \partial u_1^{\mu_1} \ldots} \ldots \dot{s}_1, \dot{s}_2, \dot{s}_3 \ldots \Big) = 0 ,
$$

ove il punto segnato sopra alle $s_1, s_2, s_3, s_4, \ldots, f_1, f_2, \ldots$ e alle loro derivate denota che i simboli delle operazioni di potenza e moltiplicazione da applicarsi a queste funzioni nelle espressioni G_s significano operazioni di composizione di 1ª specie.

10. Il teorema del § 6 può quindi essere completato nella maniera seguente:

Ad ogni problema algebrico o differenziale, la cui soluzione conduce a funzioni esprimibili come rapporti di funzioni intere di un certo numero di variabili, corrisponde (oltre al problema correlativo già considerato nel § 6) un secondo problema correlativo integrale o integro-differenziale la cui soluzione è data da funzioni intere delle stesse variabili.

Anche per questo nuovo problema correlativo la soluzione può ricavarsi da quella del problema primitivo.

Le relazioni che passano fra il problema primitivo (problema algebrico o differenziale) e i due problemi correlativi resultano ben chiare da tutto l'insieme della teoria che abbiamo svolta.

L'ultima proposizione, riguardante l'esistenza del 2° problema correlativo le cui soluzioni sono funzioni intere, si può considerare come dipendente da un teorema generale che ho dato nella mia Nota: *Questioni generali*

sulle equazioni integrali ed integro-differenziali (¹) e sotto questo aspetto essa può essere estesa, giacchè *si può togliere la restrizione che il problema primitivo dia soluzioni che siano rapporti di funzioni intere, ma basta che esse siano funzioni regolari nell'intorno del punto* $z = u = v = w = \cdots = 0$.

Però, per lo scopo che avevamo in vista, di mettere in raffronto il passaggio a equazioni integrali o integro-differenziali con limiti costanti con quello a equazioni integrali o integro-differenziali con limiti variabili, e di considerare in un unico insieme i tre problemi: quello primitivo ed i due correlativi, conveniva procedere come abbiamo qui fatto.

11. Nel § 6 abbiamo accennato che le funzioni ellittiche, in virtù del 1° problema correlativo conducono ad una nuova classe di trascendenti meromorfe. In virtù del 2° problema correlativo esse conducono anche ad una nuova classe di trascendenti olomorfe. Di ambedue abbiamo brevemente parlato nella Nota precedentemente citata (²) e così dei corrispondenti *teoremi di addizione integrale* a cui esse soddisfano.

Come è stato detto nel § 6, mediante il primo problema correlativo, si passa da una equazione differenziale del tipo di Laplace ad una equazione integro-differenziale a limiti costanti di cui si può calcolare la soluzione fondamentale. Per mezzo del 2° problema correlativo si può ottenere la soluzione fondamentale di una equazione analoga integro-differenziale a limiti variabili.

Ma qui torna in acconcio osservare che, mentre pel passaggio al 1° problema correlativo, conviene partire da una equazione del tipo di Laplace con un numero pari di variabili maggiore di due, onde poter operare sopra una soluzione esprimibile come rapporto di funzioni intere, tale restrizione non è più necessaria nell'altro caso in virtù di quanto è stato osservato alla fine del § precedente (Si cfr. la Nota: *Osservazioni sopra le equazioni integro-differenziali ed integrali)* (³).

Tralasceremo in questa Nota di parlare della estensione delle considerazioni svolte al caso di composizioni relative ad integrali multipli, di cui un breve cenno fu dato nella Nota suddetta (⁴), e delle varie applicazioni delle considerazioni stesse. Ci basti ricordare l'impiego del 2° problema correlativo per la soluzione dei problemi naturali di carattere ereditario.

(¹) § 6.
(²) §§ 6, 8.
(³) Rend. Acc. dei Lincei, vol. XIX, serie 5ª, 1° sem., 3 aprile 1910.
(⁴) § 5.

Meccanica. — *Sulle deformazioni finite dei solidi elastici isotropi.* Nota II del Corrispondente E. ALMANSI.

1. Le formule stabilite nella Nota precedente

$$(1) \qquad \tau_1 = \frac{1}{(1+a_2)(1+a_3)} \frac{\partial \varphi}{\partial a_1}, \text{ ecc.},$$

che, supposta nota la funzione $\varphi(a_1, a_2, a_3)$, esprimono le tre tensioni principali mediante gli allungamenti principali a_1, a_2, a_3, permettono di fare qualche considerazione sul valore numerico di una delle costanti d'isotropia: ciò che sarà oggetto della prima parte di questa Nota (§§ 1-3).

Nella teoria ordinaria si hanno le formule

$$(2) \qquad \tau_1 = \mathrm{A}\,\{a_1 + k(a_2 + a_3)\}, \text{ ecc.},$$

ove A è una costante positiva, k una costante compresa fra $-\frac{1}{2}$ ed 1; le quali formule valgono, d'altronde, non per le sole direzioni principali, ma per qualunque terna di direzioni ortogonali, se a_1, a_2, a_3 rappresentano gli allungamenti, e τ_1, τ_2, τ_3 le tensioni normali relative a quelle direzioni. La costante

$$\lambda = \frac{k}{k+1},$$

è il *rapporto di Poisson*. Come è noto, l'ipotesi che le forze elastiche siano forze *centrali* conduce ad attribuire a λ il valore $\frac{1}{4}$, mentre dall'esperienza non risulta che λ abbia precisamente questo valore: per molti corpi esso è anzi più vicino ad $\frac{1}{3}$ che ad $\frac{1}{4}$.

Vediamo se è possibile che le formule (2) siano, almeno per le tre direzioni principali, *esattamente* verificate, vale a dire che esse coincidano colle (1). Dovrà essere:

$$\frac{1}{(1+a_2)(1+a_3)} \frac{\partial \varphi}{\partial a_1} = \mathrm{A}\,\{a_1 + k(a_2 + a_3)\}, \text{ ecc.};$$

ossia:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial a_1} = \mathrm{A}(1+a_2)(1+a_3)\,\{a_1 + k(a_2 + a_3)\}, \text{ ecc.}$$

Scriviamo, in luogo di k, $\frac{1}{2}+(k-\frac{1}{2})$. Avremo, scindendo in due parti i secondi membri:

$$\frac{\partial\varphi}{\partial a_1}=A(1+a_2)(1+a_3)\{a_1+\tfrac{1}{2}(a_2+a_3)\}+$$
$$+A(k-\tfrac{1}{2})(1+a_2)(1+a_3)(a_2+a_3)\,,\ \text{ecc.}$$

I primi termini nei secondi membri di queste equazioni, sono le derivate, rispetto ad a_1, a_2, a_3, della funzione:

$$\varphi_0=\frac{A}{2}\{(1+a_1)(1+a_2)(1+a_3)(a_1+a_2+a_3-1)+1\};$$

onde ponendo:

$$(3)\quad\begin{cases}\varphi_1=(1+a_2)(1+a_3)(a_2+a_3)\,,\quad\varphi_2=(1+a_3)(1+a_1)(a_3+a_1)\\ \varphi_3=(1+a_1)(1+a_2)(a_1+a_2)\,,\end{cases}$$

sarà:

$$\frac{\partial\varphi}{\partial a_1}=\frac{\partial\varphi_0}{\partial a_1}+A(k-\tfrac{1}{2})\varphi_1\,,\quad\frac{\partial\varphi}{\partial a_2}=\frac{\partial\varphi_0}{\partial a_2}+A(k-\tfrac{1}{2})\varphi_2\,,$$
$$\frac{\partial\varphi}{\partial a_3}=\frac{\partial\varphi_0}{\partial a_3}+A(k-\tfrac{1}{2})\varphi_3\,.$$

Poichè φ_1, φ_2, φ_3 non sono le derivate di una stessa funzione rispetto ad a_1, a_2, a_3 (non essendo $\frac{\partial\varphi_2}{\partial a_3}=\frac{\partial\varphi_3}{\partial a_2}$, ecc.), affinchè le equazioni precedenti (supposto A diverso da zero) resultino verificate, dovrà essere $k=\frac{1}{2}$; e perciò:

$$\lambda=\tfrac{1}{3}\,.$$

È questo l'unico valore che può avere il rapporto di Poisson, dato che sussistano le formule (2).

Il potenziale di elasticità sarà la funzione φ_0: funzione nulla per $a_1=a_2=a_3=0$, e positiva, come si può facilmente riconoscere, se tale è la costante A, per tutti i valori di a_1, a_2, a_3 diversi da zero e maggiori di -1.

2. Il teorema dimostrato può esser compreso in un altro più generale. Poniamo:

$$(4)\qquad h^2=a_1^2+a_2^2+a_3^2\,,$$

intendendo che h rappresenti il valore positivo del radicale. E sia

$$(5)\qquad \begin{cases} \tau_1 = A\{a_1 + k(a_2 + a_3) + h^2 f_1\}, \\ \tau_2 = A\{a_2 + k(a_3 + a_1) + h^2 f_2\}, \\ \tau_3 = A\{a_3 + k(a_1 + a_2) + h^2 f_3\}, \end{cases}$$

ove A e k rappresentano ancora due costanti (la prima diversa da zero); ed f_1, f_2, f_3 delle funzioni di a_1, a_2, a_3 i cui valori assoluti ammettano un limite superiore finito. Per i valori di a_1, a_2, a_3 pei quali h non supera un determinato valore h_0, sia f_0 il limite superiore dei valori assoluti delle tre funzioni.

Dovrà essere, per le formole (1) e (5):

$$\frac{\partial\varphi}{\partial a_1} = A(1 + a_2)(1 + a_3)\{a_1 + k(a_2 + a_3) + h^2 f_1\}, \text{ ecc.};$$

ovvero, conservando le notazioni precedenti:

$$\frac{\partial\varphi}{\partial a_1} = \frac{\partial\varphi_0}{\partial a_1} + A(k - \tfrac{1}{2})\varphi_1 + A(1 + a_2)(1 + a_3) h^2 f_1, \text{ ecc.}$$

Consideriamo a_1, a_2, a_3 come coordinate cartesiane dei punti dello spazio rispetto ad un sistema di assi ortogonali; e prendiamo entro la sfera $h = h_0$ una linea chiusa s. Sommando le equazioni precedenti moltiplicate per da_1, da_2, da_3, e integrando lungo s avremo:

$$\int_s \Sigma \frac{\partial\varphi}{\partial \alpha_1} da_1 = \int \Sigma \frac{\partial\varphi_0}{\partial a_1} da_1 + A(k - 1)\int_s \Sigma\varphi_1\, da_1 +$$
$$+ A\int_s \Sigma(1 + a_2)(1 + a_3) h^2 f_1\, da_1.$$

Ma essendo s, per ipotesi, una linea chiusa, e tanto φ che φ_0 funzioni monodrome, i due primi integrali saranno nulli. Se dunque poniamo

$$P = \int_s \Sigma\varphi_1\, da_1 \quad , \quad Q = \int_s \Sigma(1 + a_2)(1 + a_3) h^2 f_1\, da_1,$$

si avrà, tolto il fattore A, $(k - \frac{1}{2})P + Q = 0$, da cui:

$$k - \tfrac{1}{2} = -\frac{Q}{P}.$$

Notiamo che non essendo $\Sigma\varphi_1\, da_1$ un differenziale esatto (§ 1), per una linea chiusa s P, in generale, sarà diverso da zero.

Avremo pure

$$|k - \tfrac{1}{2}| = \frac{|Q|}{|P|}.$$

Ma

$$|Q| \lessgtr f_0 \int_s \Sigma (1 + a_2)(1 + a_3) h^2 |da_1|,$$

giacchè f_0 è il limite superiore dei valori assoluti di f_1, f_2, f_3 entro la sfera $h = h_0$, ed h^2, $1 + a$, $1 + a_3$ sono quantità sempre positive o nulle. Quindi, ponendo

$$(6) \qquad p = \frac{\int_s \Sigma (1 + a_2)(1 + a_3) h^2 |da_1|}{\left| \int_s \Sigma \varphi_1 \, da_1 \right|},$$

avremo:

$$|k - \tfrac{1}{2}| \lessgtr p f_0.$$

Per ogni linea chiusa s a cui corrisponda un valore di P diverso da zero, la formula (6) fornisce un valore di p (le funzioni $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, h^2$ son date dalle formule (3) e (4)). Se per esempio si assume come linea s il contorno di un quadrato situato sul piano $a_3 = 0$, di cui due vertici opposti siano l'origine e un altro punto della retta $a_1 + a_2 = 0$, si troverà $p = \frac{5}{3}$. Dovrà essere pertanto:

$$|k - \tfrac{1}{2}| \lessgtr \tfrac{5}{3} f_0.$$

Se, in particolare, col tendere di h a zero, f_1, f_2 ed f_3 tendono a zero, in modo che prendendo h_0 abbastanza piccolo, entro la sfera $h = h_0$ il limite superiore dei loro valori assoluti sia piccolo ad arbitrio, dovrà essere $k = \frac{1}{2}$, come nel caso, precedentemente esaminato, che f_1, f_2, f_3 siano identicamente nulle.

3. Le cose dette richiamano l'attenzione sopra un valore particolare del rapporto di Poisson (seguitando così a chiamare la costante $\lambda = \frac{k}{k-1}$ anche quando le funzioni f_1, f_2, f_3 sono diverse da zero): il valore $\frac{1}{3}$; al quale dovrà tanto più avvicinarsi quello di λ, quanto più le espressioni delle tensioni principali si avvicinano (anche solo per deformazioni piccolissime, ossia per valori piccolissimi di h) a funzioni lineari degli allungamenti.

Si è naturalmente indotti a mettere in relazione queste deduzioni teoriche col fatto sperimentale a cui ho già accennato, che cioè, effettivamente, per molti corpi il valore di λ differisce poco da $\frac{1}{3}$; e che ne differisce pochissimo per alcuni (come il ferro) pei quali le formule (2) sembrano verificate

con maggiore approssimazione. È presumibile che questa coincidenza non sia puramente casuale; sebbene una vera e propria conferma sperimentale del teorema dimostrato, almeno per i corpi poco deformabili, come i metalli, sia difficile ad ottenersi. Giacchè può accadere che f_0, per qualunque valore di h_0, si mantenga abbastanza grande da permettere alla costante k di differire notevolmente da $\frac{1}{2}$; ma che al tempo stesso i termini $h^2 f_1$, ecc., a causa del fattore h^2, siano sempre così piccoli che la loro esistenza non venga rivelata, in modo sicuro, dall'osservazione diretta: nel qual caso il teorema, che pur deve sussistere se sono verificate le ipotesi da cui siamo partiti, apparirebbe in contraddizione coll'esperienza.

* * *

4. Sono state eseguite numerose esperienze collo scopo di determinare l'allungamento, positivo o negativo, e la corrispondente contrazione (o dilatazione) laterale, che subisce un solido cilindrico, di dato materiale, sotto l'azione di tensioni applicate alle basi, e dirette secondo l'asse del solido.

Noi ci possiamo proporre di specializzare la funzione φ in modo che le formule (1) vengano a trovarsi in perfetto accordo coi resultati di questa particolare categoria d'esperienze. Ciò può esser fatto in infiniti modi: io mi limiterò ad indicare una espressione di φ che si presenta come un'immediata generalizzazione di quella che è assegnata al potenziale nella teoria delle deformazioni infinitesime.

Resterà poi da vedere se le formule così ottenute siano in accordo anche coi risultati d'altre esperienze, oltre quelle relative alla trazione e compressione dei cilindri: risultati di cui, se occorre, si potrà tener conto aggiungendo al potenziale, e quindi alle tensioni, dei termini di correzione.

5. Diciamo σ_0 la sezione del cilindro allo stato naturale; F la forza da cui esso è sollecitato, convenendo di assumere F positiva o negativa, secondochè il solido è soggetto a tensione o a compressione; a l'allungamento longitudinale unitario.

Nella teoria ordinaria si ritiene $\frac{F}{\sigma_0} = Ea$, ove E rappresenta una costante. Noi porremo invece

$$\frac{F}{\sigma_0} = af(a); \tag{7}$$

ed ammetteremo che la funzione $f(a)$ sia finita e continua, insieme alla sua derivata prima.

Chiameremo ancora λ il rapporto fra la contrazione laterale e l'allungamento longitudinale; rapporto che supporremo esattamente costante.

La funzione $f(a)$ e la costante λ dovranno esser fornite dall'esperienza.

6. Poniamo:

$$s = \frac{a_1 + a_2 + a_3}{1 - 2\lambda} \quad , \quad t = \frac{a_1^2 + a_2^2 + a_3^2}{1 + 2\lambda^2} , \tag{8}$$

$$\mu = \frac{1 + 2\lambda^2}{1 + \lambda} ; \tag{9}$$

e consideriamo la funzione di s e t:

$$\varphi = \tfrac{1}{2} \mu (t - s^2) f(s) + \int_0^s f(s) \, s \, ds , \tag{10}$$

f denotando la stessa funzione che figura nella formula (7).

La φ è una funzione degli allungamenti principali a_1, a_2, a_3 che non varia permutando queste variabili. Potrà quindi rappresentare un potenziale di elasticità, ammesso che risulti positiva per tutti i valori di s e t che corrispondono a deformazioni possibili.

Se in particolare $f = \text{cost.} = \text{E}$, sarà:

$$\varphi = \frac{\text{E}}{2} \{ \mu (t - s^2) + s^2 \} = \frac{\text{E}}{2} \{ \mu t + (1 - \mu) s^2 \} :$$

si ritrova, cioè, l'espressione che ha il potenziale nella teoria ordinaria.

Supponendo che il potenziale sia rappresentato dalla formula (10), calcoliamo le tensioni τ_1, τ_2, τ_3. Si ha:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial a_1} = \frac{\partial \varphi}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial a_1} + \frac{\partial \varphi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial a_1} .$$

Ma dalle formule (10) e (8)

$$\frac{\partial \varphi}{\partial s} = \tfrac{1}{2} \mu (t - s^2) f'(s) + (1 - \mu) s f(s) \quad , \quad \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \tfrac{1}{2} \mu f(s) ;$$

$$\frac{\partial s}{\partial a_1} = \frac{1}{1 - 2\lambda} \quad , \quad \frac{\partial t}{\partial a_1} = \frac{2 a_1}{1 + 2\lambda^2} .$$

Quindi:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial a_1} = \frac{1}{1 - 2\lambda} \left[\frac{1}{2} \mu (t - s^2) f'(s) + (1 - \mu) s f(s) \right] + \frac{\mu}{1 + 2\lambda^2} a_1 f(s), \tag{11}$$

ovvero, raccogliendo i termini che contengono il fattore $f(s)$, e sostituendo a μ il suo valore dato dalla (9):

$$\frac{\partial \varphi}{\partial a_1} = \frac{1 + 2\lambda^2}{2(1 + \lambda)(1 - 2\lambda)} (t - s^2) f'(s) + \frac{1}{1 + \lambda} (a_1 + \lambda s) f(s) .$$

Formule analoghe si avranno per $\frac{\partial \varphi}{\partial a_2}$ e $\frac{\partial \varphi}{\partial a_3}$. Le tensioni principali τ_1, τ_2, τ_3 si otterranno poi dividendo le derivate di φ per $(1 + a_2)(1 + a_3)$, ecc.

Applichiamo queste formule all'esame di una particolare deformazione di un cilindro limitato da due sezioni normali all'asse. Gli allungamenti principali a_1, a_2, a_3 abbiano lo stesso valore in tutto il solido. La direzione principale r_3 sia parallela all'asse del cilindro, a cui verrà assegnato un verso positivo. Sia inoltre

$$a_1 = a_2 = -\lambda a_3 .$$

Per le formule (8) sarà $s = a_3$, $t = a_3^2$; quindi:

$$t - s^2 = 0 ,$$

$$a_1 + \lambda s = 0 \ , \ a_2 + \lambda s = 0 \ , \ a_3 + \lambda s = (1 + \lambda)\, a_3 ,$$

$$f(s) = f(a_3) .$$

Onde la formula (11) e le analoghe daranno:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial a_1} = 0 \ , \ \frac{\partial \varphi}{\partial a_2} = 0 \ , \ \frac{\partial \varphi}{\partial a_3} = a_3\, f(a_3) \, ;$$

e le (1):

$$\tau_1 = 0 \ , \ \tau_2 = 0 \ , \ \tau_3 = \frac{1}{\alpha}\, a_3\, f(a_3) , \tag{12}$$

avendo posto $\alpha = (1 + a_1)(1 + a_2) = (1 - \lambda a_3)^2$.

Da considerazioni ovvie segue che il cilindro è sollecitato soltanto alle basi. Sulla base rivolta nel verso positivo dell'asse, vale a dire della direzione r_3, agirà una tensione normale uguale a τ_3, quindi una forza $F = \tau_3 . \sigma$, σ denotando la sezione del cilindro *deformato*: forza positiva o negativa con τ_3, ossia secondo che τ_3, e quindi F, è diretta verso l'esterno o verso l'interno del solido. Sulla base opposta agirà una forza uguale e contraria.

Si è chiamato σ_0 (§ 5) la sezione del cilindro *allo stato naturale*. Sarà evidentemente $\sigma = (1 + a_1)(1 + a_2)\, \sigma_0 = \alpha \sigma_0$; quindi $F = \alpha \tau_3 . \sigma_0$, e per la terza delle formule (12), $F = a_3\, f(a_3) . \sigma_0$, o più semplicemente, tolto l'indice 3:

$$F = a\, f(a) . \sigma_0 .$$

Inversamente si potrà ritenere che se il cilindro è così sollecitato, la deformazione sarà quella presa in esame: che si avrà, cioè, un allungamento longitudinale a, legato alla forza F dalla formula precedente, e una contrazione laterale λa.

Questi risultati sono identici a quelli a cui si è supposto che conducano le esperienze sulla trazione e compressione dei cilindri. Noi potremo, per conseguenza, adottare la formula (10), finchè ulteriori esperienze non provino che essa è in difetto, e suggeriscano una più esatta rappresentazione del potenziale.

Geodesia. — *Sopra un procedimento di Helmert in un particolare caso di applicazione del metodo dei minimi quadrati.* Nota del Socio P. Pizzetti.

Il prof. Helmert, in una interessante ricerca [1], pubblicata recentemente, sul grado di precisione della determinazione eseguita da Hayford negli Stati Uniti, delle costanti dell'ellissoide terrestre e della profondità della così detta compensazione isostatica, ha avuto occasione di escogitare ed usare un artificio di calcolo che può spesso essere utile nella pratica del metodo dei minimi quadrati. Dò qui una generalizzazione dell'artificio stesso; non perchè questa generalizzazione presenti difficoltà, ma, più che altro, per richiamare l'attenzione di coloro che coltivano la teoria dei m. q. sulla ingegnosa idea del Helmert, la quale, troppo modestamente nascosta nella citata Nota dell'eminente nostro Socio straniero, potrebbe a molti sfuggire.

Il problema considerato da Helmert può presentarsi come segue:

Siano le $\psi_r(X, Y, Z)$ $(r = 1, 2 \dots n)$, n funzioni di tre incognite X, Y, Z e di certi parametri determinati coll'osservazione. Siano pure dati dall'osservazione i valori $L_1, L_2 \dots L_n$ che le dette funzioni assumono in corrispondenza ai valori osservati dei detti parametri. Assunto per la incognita Z un valore arbitrario Z_1 e considerate X, Y come sole incognite, si sono determinati, col metodo consueto detto delle *determinazioni indirette*, i valori più plausibili X_1, Y_1 delle X, Y e la corrispondente somma $[v_1^2]$ dei quadrati dei residui

$$v_{1r} = \psi_r(X_1, Y_1, Z_1) - L_r. \tag{1}$$

Il calcolo analogo è stato ripetuto per altri due valori prefissati, Z_2 e Z_3 della Z, ottenendo i nuovi sistemi di valori X_2, Y_2 ; X_3, Y_3 per le incognite e $[v_2^2], [v_3^2]$ per la somma dei quadrati dei residui.

Si tratta di dedurre da questi risultati numerici quali siano i valori più plausibili X_0, Y_0, Z_0, quali i pesi delle tre incognite e quale la somma $[\lambda^2]$ dei quadrati dei residui delle relazioni osservate

$$\psi_r(X, Y, Z) - L_r = \lambda_r \tag{2}$$

ove, nel modo consueto, si considerino tutte e tre le X, Y, Z come incognite. A questo risultato Helmert si era proposto di giungere senza appli-

[1] *Ueber die Genauigkeit der Dimensionen des Hayfordschen Erdellipsoids.* Sitzungsber. d. K. Preuss. Akdemie d. Wiss., 1911, II.

care direttamente alla (1) il consueto procedimento numerico, ciò che avrebbe reso necessaria la valutazione dei coefficienti differenziali delle ψ_r rispetto alla z; valutazione alquanto faticosa nel caso presente nel quale la Z rappresenta la *profondità della compensazione isostatica.* Lo scopo è stato raggiunto deducendo dal paragone delle (1) (2) e dalle note proprietà delle equazioni normali una semplice relazione fra le somme $[\lambda^2]$, $[v_1^2]$, il valore più plausibile Z_0 della Z e il peso di essa p_z. Avendosi a disposizione, per le cose dette, tre di tali relazioni, restavano facilmente determinate $[\lambda^2]$, Z_0 e p_z.

Generalizzando alquanto il procedimento, consideriamo ora un sistema di n relazioni osservate

$$\psi_r(X, Y, Z \ldots U, V \ldots) - L_r = \lambda_r \tag{3}$$

le quali contengano $\sigma + \tau$ ($< n$) incognite che distingueremo convenzionalmente in due gruppi, dicendo del 1° gruppo le $X, Y, Z \ldots$ in numero di σ, e del 2° gruppo le $U, V \ldots$ in numero di τ. A queste ultime supponiamo successivamente attribuiti ω sistemi di valori numerici non identici (ci riserbiamo di stabilire fra poco quale dev'essere questo numero ω) $U_1, V_1 \ldots$ $U_2, V_2 \ldots, U_\omega, V_\omega \ldots$, e, in corrispondenza a ciascuno di tali sistemi, supponiamo dedotti dalle relazioni osservate i valori più plausibili delle τ incognite, che risulteranno rispettivamente, nei singoli casi:

$$\begin{matrix} X_1, & Y_1, & Z_1 \ldots \\ X_2, & Y_2, & Z_2 \ldots \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ X_\omega, & Y_\omega, & Z_\omega \ldots \end{matrix}$$

Partendo da valori numerici approssimati $X_0, Y_0, Z_0 \ldots$ e ponendo

$$\left(\frac{\partial\psi_r}{\partial X}\right)_0 = a_r, \quad \left(\frac{\partial\psi_r}{\partial Y}\right)_0 = b_r, \quad \left(\frac{\partial\psi_r}{\partial Z}\right)_0 = c_r, \ldots$$

$$X_s = X_0 + \xi_s, \quad Y_s = Y_0 + \eta_s, \quad Z_s = Z_0 \pm \zeta_s, \ldots$$

lo sviluppo in serie delle (3), nella consueta ipotesi che siano trascurabili i termini piccoli del 2° ordine rispetto alle $\xi, \eta, \zeta \ldots$, condurrà a relazioni che, supponendo per semplicità $\sigma = 3$, saranno della forma

$$a_r \xi_s + b_r \eta_s + c_r \zeta_s + l_{sr} = v_{sr} \tag{4}$$

($s = 1, 2 \ldots \omega$; $r = 1, 2 \ldots n$), ove si indica in generale con v_{sr} il residuo più plausibile della r^{ma} equazione nella ipotesi $U = U_s$, $V = V_s \ldots$ Questi residui soddisfaranno alle note relazioni

$$[av_s] = [bv_s] = [cv_s] = 0, \tag{5}$$

ove, come al solito, le parentesi quadre rappresentano sommatorie fatte rispetto all'indice r da 1 ad n, mentrechè l'indice s si mantiene fisso.

Indichiamo ancora con U_0, V_0 dei valori approssimati delle incognite del 2° gruppo che, per maggior chiarezza di scrittura, riduciamo a due sole ($\tau = 2$) e con

$$X_0 + \xi_0 \;,\; Y_0 + \eta_0 \;,\; Z_0 + \eta_0 \;,\; U_0 + \varepsilon_0 \;,\; V_0 + \varphi_0$$

i valori più plausibili delle incognite quali risulterebbero dalla consueta applicazione del metodo dei m. q. alle (3) ove tutte le $X, Y \dots V$ si considerassero ad un tempo come incognite. Ponendo

$$\left(\frac{\partial \psi_r}{\partial U}\right)_0 = e_r \qquad \left(\frac{\partial \psi_r}{\partial V}\right)_0 = f_r$$

$$\psi_r(X_0, Y_0, Z_0, U_0, V_0) - L_r = l_r$$

e indicando con $\lambda_1, \lambda_2 \dots \lambda_n$ i residui più plausibili, avremo

$$a_r \xi_0 + b_r \eta_0 + c_r \zeta_0 + e_r \varepsilon_0 + f_r \varphi_0 + l_r = \lambda_r \tag{6}$$

$$[a\lambda] = [b\lambda] = [c\lambda] = [e\lambda] = [f\lambda] = 0 . \tag{7}$$

D'altra parte se poniamo

$$U_s = U_0 + \varepsilon_s \quad , \quad V_s = V_0 + \varphi_s$$

le (4) possono scriversi

$$a_r \xi_s + b_r \eta_s + c_r \zeta_s + e_r \varepsilon_s + f_r \varphi_s + l_r = v_{sr}$$

e sottraendo dalla (6)

$$\lambda_r - v_{sr} = a_r(\xi_0 - \xi_s) + b_r(\eta_0 - \eta_s) + c_r(\zeta_0 - \zeta_s) + \\ + e_r(\varepsilon_0 - \varepsilon_s) + f_r(\varphi_0 - \varphi_s) . \tag{8}$$

Ricordiamo ora che, per le note proprietà dei coefficienti delle così dette equazioni ridotte, se si pone

$$t_r = a_r x + b_r y + c_r z + e_r u + f_r v$$

si ha, qualunque siano x, y, z, u, v

$$[et] = [e^2 . 3]\, u + [ef . 3]\, v$$
$$[ft] = \qquad\qquad [f^2 . 4]\, v .$$

Applicando queste formole alle (8) e ricordando le (7) abbiamo

$$\left\{\begin{aligned} -[ev_s] &= [e^2 . 3]\,(\varepsilon_0 - \varepsilon_s) + [ef . 3]\,(\varphi_0 - \varphi_s) , \\ -[fv_s] &= \qquad\qquad\qquad\quad [f^2 . 4]\,(\varphi_0 - \varphi_s) . \end{aligned}\right. \tag{9}$$

Dalle (8) deduciamo poi in modo ovvio (moltiplicando prima per λ_r e sommando rispetto all'indice r, e poi moltiplicando per v_{sr} e sommando

pure rispetto ad r):

$$[\lambda^2] = [\lambda v_s]$$

$$(10) \qquad [\lambda^2] - [v_s^2] = [ev_s](\varepsilon_0 - \varepsilon_s) + [fv_s](\varphi_0 - \varphi_s).$$

Sostituendo per le parentesi le espressioni (9) e ponendo

$$\begin{aligned} A &= [\lambda^2] + [e^2.3]\varepsilon_0^2 + [ef.3]\varepsilon_0\varphi_0 + [f^2.4]\varphi_0^2 \\ B &= 2[e^2.3]\varepsilon_0 + [ef.3]\varphi_0 \\ C &= [ef.3]\varepsilon_0 + 2[f^2.4]\varphi_0 \end{aligned}$$

la (10) può scriversi

$$(11) \quad A = B\varepsilon_s + C\varphi_s + [v_s^2] - [e^2.3]\varepsilon_s^2 - [ef.3]\varepsilon_s\varphi_s - [f^2.4]\varphi_s^2.$$

Questa equazione contiene le (6) incognite

$$A\ ,\ B\ ,\ C\ ,\ [e^2.3]\ ,\ [ef.3]\ ,\ [f^2.4],$$

determinate le quali, si hanno senza difficoltà $[\lambda^2], \varepsilon_0, \varphi_0$ e gli elementi pel calcolo dei pesi delle incognite U e V. Da questi dati è poi facile risalire alla valutazione di $X_0\, Y_0\, Z_0$ e dei loro pesi.

Occorre pertanto avere sei equazioni del tipo (11) per risolvere il problema; vale a dire che il numero, sopra indicato con ω, delle differenti ipotesi che occorre fare sui valori numerici di U e V deve essere *sei* nel caso presente [1].

Se più generalmente le incognite, che abbiamo chiamate del 2° gruppo, sono in numero di τ, si vede facilmente che il numero ω delle differenti ipotesi è

$$\omega = 1 + \tau + \frac{\tau(\tau+1)}{2} = \frac{(\tau+1)(\tau+2)}{2}.$$

Com'è chiaro, per $\tau > 1$, il procedimento si complica di molto, e generalmente converrà meglio il metodo comune nel quale tutte le incognite risultano insieme determinate da un unico sistema di equazioni normali. A meno che non sia estremamente faticoso il calcolo dei valori numerici delle derivate parziali, qui indicati con e_r, f_r, dei quali, come è chiaro, il procedimento qui esposto evita la valutazione diretta.

[1] Che il determinante dei coefficienti nelle *sei* equazioni (11) non è identicamente nullo, risulta dal fatto che il determinante stesso può svilupparsi nella forma

$$\sum_{r,s,t} = \varphi_r\varphi_s\varphi_t \begin{vmatrix} 1 & \varepsilon_r & \varphi_r \\ 1 & \varepsilon_s & \varphi_s \\ 1 & \varepsilon_t & \varphi_t \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 1 & \varepsilon_l & \varepsilon^2_l \\ 1 & \varepsilon_m & \varepsilon^2_m \\ 1 & \varepsilon_n & \varepsilon^2_n \end{vmatrix}$$

dove r, s, t è una qualunque terna scelta fra i numeri da 1 a 6 ed l, m, n è la terna complementare. Se p. es. si suppone $\varphi_4 = \varphi_5 = \varphi_6 = 0$, la sommatoria ($\Sigma$) si riduce ad un solo termine ($r = 1, s = 2, t = 3$) e condizione necessaria e sufficiente pel non annullarsi del determinante è che sian differenti da zero le quantità $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$, $(\varepsilon_4 - \varepsilon_5)$ $(\varepsilon_5 - \varepsilon_6)$, $(\varepsilon_6 - \varepsilon_4)$, $(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(\varphi_3 - \varphi_1) - (\varepsilon_3 - \varepsilon_1)(\varphi_2 - \varphi_1)$.

Fisica. — *Influenza delle scariche oscillatorie sulla rapidità di smorzamento delle oscillazioni torsionali di fili di ferro* [1]. Nota riassuntiva del prof. Ernesto Drago, presentata dal Socio P. Blaserna.

1. Sull'influenza esercitata dalle perturbazioni meccaniche ed elettromagnetiche sui cicli d'isteresi magnetica e magnetoelastica, sono state eseguite numerose ricerche, i cui risultati principali espone con molta chiarezza il Rossi [2] nelle sue interessanti Memorie sul *convector*. Egli fa osservare che per causa delle suddette perturbazioni tali cicli diminuiscono di area, e ricorda in proposito le esperienze di Piola e Tieri [3] sul ciclo limite e sulla tendenza del medesimo verso la curva limite di magnetizzazione stabile, la quale dimostra anche il possibile annullamento completo d'isteresi per perturbazioni meccaniche o magnetiche di ampiezza sufficiente. Tale curva di magnetizzazione anisteretica passerebbe per i punti neutri analoghi a quelli trovati dall'Ascoli [4] per l'urto. Dopo i lavori notevoli di Sella e Tieri [5], altre ricerche relative all'influenza delle scariche oscillatorie e del magnetismo sull'isteresi elastica del ferro per trazione, sono state eseguite da Grimaldi ed Accolla [6]. Gli autori trovarono che l'isteresi elastica di un filo di ferro ricotto presenta una diminuzione che va dal 26 al 36 % per azione delle scariche oscillatorie, ed una diminuzione analoga del 24 al 30 % per influenza della magnetizzazione e per campi che non permettono la saturazione magnetica del filo.

Con tutti questi fenomeni descritti si collegano i risultati delle ricerche di altri sperimentatori sull'effetto prodotto dalla magnetizzazione nello smorzamento delle oscillazioni elastiche di un filo di ferro. È noto [7] che tale smorzamento può attribuirsi a quella medesima causa che produce i fenomeni d'isteresi elastica, e la dissipazione d'energia per attrito interno sa-

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto Fisico della R. Università di Catania, diretto dal prof. G. P. Grimaldi.

[2] Atti Ass. Elettr. Ital., vol. XIII, 1909, pag. 323 e 555.

[3] Rend. Acc. Lincei, vol. XV, 1906, 1° sem., pag. 566.

[4] Nuovo Cimento, vol. III, 1902, pag. 5; Atti Ass. Elettr. Ital., 1905, pag. 30.

[5] Rend. Acc. Lincei, vol. XII, 1903, 1° sem., pag. 340 e 2° sem., pag. 186; Memorie Lincei (5) 5, 1905, pag. 580; Rend. Acc. Lincei, vol. XV, 1906, 1° sem., pag. 164 e 2° sem., pag. 94; vol. XVII, 1908, 1° sem., pag. 597 e 2° sem., pag. 204.

[6] Atti Acc. Gioenia di Catania, serie 5ª, vol. II, 1909, Memoria XIV.

[7] Cantone, Nuovo Cimento, vol. I, 1895, pag. 23.

rebbe determinata dal lavoro consumato del corpo oscillante nel compiere i successivi cicli. Dopo i risultati negativi di Klemenčič (1) relative all'influenza della magnetizzazione longitudinale sul decremento logaritmico delle oscillazioni di un filo di ferro, H. Tomlinson (2) istituì delle ricerche sullo stesso argomento, dalle quali credette di poter concludere che il decremento logaritmico delle oscillazioni torsionali di un filo di ferro cresceva in un campo magnetico longitudinale costante.

Ulteriormente nel 1902 Gray e Wood (3), studiando l'azione di un tale campo sull'attrito interno dei fili di nichel, ferro ed acciaio, trovarono invece che lo smorzamento delle oscillazioni torsionali di un filo di ferro diminuiva. Questo risultato contrario a quello già trovato da Tomlinson venne attribuito dagli autori alla notevole dipendenza dell'effetto studiato dall'ampiezza, ma intanto dalle loro prove fatte in proposito non furono in grado di poter concludere se l'effetto cambiasse segno per ampiezze piccole. Ancora altre ricerche (4) furono eseguite dai predetti autori sull'influenza del campo magnetico longitudinale costante nella rapidità dello smorzamento delle oscillazioni torsionali di fili di ferro o di nichel ricotti, e dai risultati ottenuti conclusero che il ripetuto processo di stiramento alla filiera e di ricottura rende il filo di ferro molto più influenzabile dal campo magnetico. Recenti esperienze sono state eseguite da Bouasse e Carriere (5) sullo stesso argomento. Come nelle esperienze finora descritte, il filo di ferro era circondato da un solenoide avvolto sopra un tubo a doppia parete nella cui intercapedine scorreva acqua per impedire ogni elevazione di temperatura. Si comparavano gli smorzamenti con o senza corrente nel solenoide e si trovò che le *perdite* erano più piccole quando la corrente passava nel solenoide.

2. Le ricerche da me innanzi tutto istituite riguardano l'influenza che le scariche oscillatorie hanno sopra la rapidità di smorzamento delle oscillazioni torsionali di fili di ferro. Per tale scopo furono adoperati fili ricotti di 0,3 mm. di diametro e di 20 cm. di lunghezza, scelti fra quelli che mi diedero ottimi risultati in precedenti ricerche (6). Il filo *nuovo* sottoposto ad esperimento era sospeso nell'asse di una spirale magnetizzante (7) lunga 40 cm., e quindi soggetto alla componente verticale del campo magnetico

(1) Beiblätter, III, 1879, pag. 456.
(2) Phil. Trans., 1888, A, vol. 179, pag. 1.
(3) Proc. Roy. Soc., vol. LXX, 1902, pag. 294.
(4) Proc. Roy. Soc., vol. LXXIII, 1904, pag. 286.
(5) Ann. de Chimie et de Pyisique, vol. 14, 1908, pag. 222.
(6) Rend. Acc. Lincei, vol. XVIII, 1909, pag. 112.
(7) Furono adoperate tre spirali di filo di rame di 0,8 mm. di diametro avvolto sopra un tubo di vetro, delle quali la 1a aveva 40 mm. di diametro, la 2a 19 mm. e la 3a 13 mm. Si ebbe cura di coprire l'avvolgimento di filo con paraffina e di isolare con questa accuratamente tutti i fili di conduzione.

terrestre. Le sue estremità erano opportunamente saldate a due cilindretti d'ottone di 3 mm. di diametro, di cui uno poteva essere fissato mediante vite ad un cilindro di ottone di 5 mm. di diametro e di 13 cm. di lunghezza, mentre l'altro era rigidamente incastrato in una ghiera metallica fermata con mastice ad un estremo di una canna di vetro di 4 mm. di diametro e di 19 di lunghezza. Il detto cilindro d'ottone era a sua volta fermato con vite in un blocco di bronzo che mediante cuscinetti metallici e viti poteva essere collocato su di una mensola fissata al muro. All'estremo inferiore della predetta canna di vetro era opportunamente adattato a vite un oscillatore costituito da una sbarra parallelepipeda di bronzo ($31 \times 0,59 \times 0,128$ cm^3) graduata in mm., sulla quale potevano disporsi ad egual distanza dal centro due pesi eguali cilindrici d'ottone (ciascuno del peso di gr. 212,5) muniti di coltelli di sospensione e formati da due pezzi a vite pesanti rispettivamente il 1° gr. 104,2 ed il 2° gr. 108,3. Così poteva variarsi la tensione del filo, la quale però in questa prima serie di ricerche ebbe complessivamente il valore costante di gr. 644,1. I pesi erano collocati sulla sbarra alla massima distanza dal centro (15,5 cm.), perchè il periodo d'oscillazione fosse abbastanza lungo ed in tal caso riuscissero sufficientemente piccoli i disturbi dovuti alle eventuali correnti di Foucault ed alla resistenza dell'aria. Le ampiezze d'oscillazione venivano osservate con il solito metodo dello specchio e cannocchiale.

Per proteggere l'oscillatore dalle perturbazioni dovute alle correnti d'aria, lo si chiudeva in una cassa di legno con due pareti di vetro a faccie piane e parallele, e per destare le oscillazioni torsionali del filo [1] servivano due tubetti di vetro, disposti con le aperture di fronte agli estremi della sbarra oscillante e comunicanti con due tubi di gomma. Soffiando nell'uno o nell'altro di questi si metteva in movimento il sistema oscillante nel senso voluto e guardando contemporaneamente nel cannocchiale si regolava a piacere l'ampiezza iniziale d'oscillazione. Un bicchiere con acido solforico serviva a rendere secco l'interno della cassa.

Per produrre le scariche oscillatorie era adoperato il solito dispositivo classico. I poli del secondario di un rocchetto d'induzione erano collegati con la spirale magnetizzante e con uno spinterometro in serie con la medesima. In derivazione con questi era disposto un condensatore costituito da sei grandi bottiglie di Leyda. La distanza fra le sferette dello spinterometro, tenute sempre pulite, era variabile; in generale veniva regolata in modo da rendere sufficientemente grande l'ampiezza delle scariche oscillatorie. Si distinguevano facilmente dall'aspetto e dal rumore le buone e le cattive scintille.

Furono fatte delle esperienze preliminari per vedere se lo smorzamento delle oscillazioni torsionali del filo di ferro fosse costante o subisse delle

(1) Philosoph. magaz., vol. 13, 1907, pag. 62.

variazioni, e perciò si contava il numero delle oscillazioni comprese fra le deviazioni 340 e 280 lette sulla scala e corrispondenti alle ampiezze 7°29′38″ e 6°13′ rispettivamente. Nel quadro seguente è indicata nella prima colonna la data e l'ora dell'esperienza, nella seconda la temperatura T data da un termometro adattato in vicinanza del filo di ferro [1] nell'interno della spirale, nella terza il numero N delle oscillazioni.

Data ed ora delle esperienze	T	N
11 aprile 1910 — 17^h	17°2	63
13 " " — 17	18°3	69
14 " " — 17	18°0	71
25 " " — 17	19°8	73
10 maggio " — 17	20°5	73

Così si aspettava che le particelle del filo avessero raggiunto la loro posizione di riposo [2], perchè, come è noto, un corpo elastico, sottoposto a deformazione, mostra in principio fenomeni variabili, ma finalmente si va accomodando in uno stato normale [3]. Anche Tomlinson [4] prima d'incominciare le osservazioni definitive assoggettava il filo ad oscillazioni preliminari di prova, non solo per diminuire l'attrito interno, ma anche per renderlo più costante. Per riuscire meglio in questo intento egli riscaldava il filo a 100°, poi lo raffreddava e ripeteva questo processo per un periodo di tempo variabile da qualche settimana a due mesi.

In tutti i risultati sperimentali esposti nel presente lavoro si teneva conto semplicemente dello smorzamento complessivo dovuto all'aria ed all'attrito interno, poichè, come si sa, sarebbe difficile ottenere valori assoluti dei decrementi relativi per lo smorzamento dovuto soltanto all'attrito interno, valori che d'altra parte interessano molto meno, che le loro variazioni in funzione delle deformazioni che s'impongono al filo. Ora, indipendentemente da qualsiasi ipotesi relativa alla resistenza dell'aria, questa resta costante da un'esperienza all'altra per uno stesso periodo e per una stessa ampiezza d'oscillazione [5].

3. Nelle prime esperienze eseguite si notò un aumento nella rapidità di smorzamento delle oscillazioni torsionali del filo di ferro sotto l'azione delle scariche oscillatorie. Nel quadro seguente è indicata nella prima colonna la data e l'ora dell'esperienza, nella seconda i numeri delle oscilla-

[1] Chiamo N. 1 il filo di ferro adoperato in queste esperienze.
[2] Ann. der physik u. chemie, II, 1877, pag. 59.
[3] Winkelmann, Handbuch der physik, Band I, pag. 817.
[4] Proc. Roy. Soc., vol. XL, 1886, pag. 343 e Phil. Trans., 1886, pag. 771.
[5] Bouasse, *Course de physique*, Première partie, p. 184.

zioni torsionali del filo nel campo magnetico terrestre compresi fra gli anzidetti limiti d'ampiezza, e nella terza i medesimi numeri contati sotto l'azione delle scariche oscillatorie.

Data ed ora delle esperienze	Senza scariche	Con le scariche
10 maggio 1910 — 17h	73	62
11 " " — 18	65	57
13 " " — 17	75	65
14 " " — 17	72	63
19 " " — 18	78	72
21 " " — 18	79	69
23 " " — 74	78	71

È da osservare che durante queste prime prove avvenivano delle scariche secondarie nella spirale magnetizzante (1), per il qual motivo si credette opportuno sospendere le esperienze per accomodare la disposizione sperimentale. Ed infatti emerse da nuove ricerche che se non avvenivano nel circuito scariche secondarie e se l'interruttore funzionava con molta regolarità si avevano risultati opposti a quelli ottenuti precedentemente, e cioè una diminuzione della rapidità di smorzamento per influenza delle scariche oscillatorie. In proposito giova notare che Grimaldi ed Accolla per ottenere risultati concordanti nelle loro ricerche ponevano speciale attenzione per il regolare funzionamento dell'interruttore. Nella seguente tabella A si trova nelle prime tre colonne ciò che è rispettivamente riportato nel quadro precedente, mentre l'ultima colonna contiene i numeri delle oscillazioni contati immediatamente dopo che sul filo avevano agito le scariche oscillatorie.

Tabella A

Data ed ora delle scariche	Senza scariche	Con le scariche	Senza scariche
15 giugno 1910 — 18h	74	96	69
18 " " — 17	80	97	75
20 " " — 18	77	98	85
21 " " — 17	83	98	80
24 " " — 18	79	88	70
27 " " — 18	78	99	78

4. Mentre erano osservate le oscillazioni del filo, si notava una torsione della estremità libera del medesimo sotto l'azione delle scariche oscillatorie,

(1) Molte volte si avevano delle scariche fra le armature di qualche bottiglia di Leyda. Esse causavano anche un aumento di smorzamento.

corrispondente in media ad 1,3 divisioni della scala. Generalmente la detta estremità (vista di sopra) si torceva nel senso inverso delle lancette di un orologio, e ciò avveniva temporaneamente finchè agivano le scariche. Fu anche notato uno spostamento quasi sempre permanente della posizione di equilibrio facendo agire le scariche nella spirale magnetizzante, mentre il filo era in quiete. Tali fenomeni si osservavano ancora inviando nella suddetta spirale una corrente alternata a 50 periodi (4 Ampère) ed erano anche percettibili con corrente costante ([1]). Da opportune esperienze istituite in proposito risultò che i fatti descritti non potevano attribuirsi a cause secondarie ([2]), ma dovevano ricondursi ai noti fenomeni d'influenza della magnetizzazione sulla torsione ([3]). In effetti si teneva il filo torto per alcuni minuti in un determinato senso, così al cessare della forza deformatrice il filo cercava di tornare, oscillando, alla sua posizione di riposo, ritenendo una deformazione residua. Questa diminuiva per azione delle scariche oscillatorie e delle correnti alternate.

Quanto allo spostamento della posizione di riposo del filo, l'azione di campi longitudinali poteva modificare la debole torsione esistente nel filo a causa delle operazioni di saldatura e di montatura dell'apparecchio ([4]). Infatti in una esperienza fatta appositamente dopo di aver sal dato il filo di ferro sottosopra, si invertì il senso dello spostamento della posizione di riposo sotto l'azione delle scariche oscillatorie.

5. Per studiare l'influenza della temperatura sulla rapidità di smorzamento predetta, si circondava il filo di ferro con un refrigerante di vetro su cui si trovava avvolta la spirale magnetizzante e come già si è detto, veniva adattato un termometro accanto il filo. Dentro il refrigerante circolava una corrente di vapore acqueo e si contavano le oscillazioni dopo che la temperatura aveva raggiunto il suo stato stazionario.

Sebbene varî sperimentatori ([5]) avessero studiato la variazione del decremento logaritmico a diverse temperature, pure mi sembrò opportuno esaminare l'influenza della temperatura per i fili di ferro da me cimentati.

Nella prima colonna del seguente prospetto è indicata al solito la data e l'ora dell'esperienza, nella seconda il corrispondente numero N delle oscillazioni, osservato fra i soliti limiti d'ampiezza alle temperature T date della terza colonna:

([1]) Tomlinson, Gray e Word, Bouasse, non parlano di tali fenomeni.

([2]) Effetto termico, influenza del nucleo del rocchetto, attrazioni elettrodinamiche.

([3]) Wied. Elektricität, Band 3, 1895, pp. 790, 793, 801.

([4]) Wied. loc. cit., pag. 792. A. G. Rossi, loc. cit., pag, 345.

([5]) Winkelmann, loc. cit., pag. 826.

Data ed ora delle esperienze	N	T
13 luglio 1910 — 18h . . .	81	26°5
28 " " — 18 . . .	56	98°6
10 agosto " — 8h 45m . . .	56	98°8
10 " " — 9 . . .	55	"
11 " " — 9 . . .	56	"
11 " " — 16h 30m . . .	56	"
12 " " — 8 30 . . .	56	98°6
12 " " — 16 20 . . .	68	27°6
13 " " — 16 40 . . .	70	26°4
13 " " — 17 15 . . .	72	26°3
15 " " — 9 36 . . .	74	26°2
18 " " — 8 15 . . .	76	26°2
19 " " — 17 . . .	79	29°5
13 settem. " — 16 55 . . .	77	23°0

Risulta in tal modo che il riscaldamento a circa 100° aumenta notevolmente l'attrito interno, e, dopo il raffreddamento, il ritorno allo stato iniziale si effettua con un'estrema lentezza (¹).

Per avere un' idea dei cambiamenti d'attrito interno con piccole e rapide variazioni termiche, si mandava nel refrigerante una corrente d'acqua calda a diverse temperature e contemporaneamente si contava il numero delle oscillazioni fra i soliti limiti d'ampiezza. Per esempio in una delle numerose esperienze così eseguite, si contarono 75 oscillazioni con la temperatura ambiente di 24° e 64 quando circolava nel refrigerante acqua calda, la cui temperatura durante la prova variò da 31° 8 a 31° 4.

Dopo aver quindi trovato che le piccole e rapide variazioni termiche aumentavano la rapidità di smorzamento, fu necessario esaminare le variazioni medesime quando la spirale magnetizzante era attraversata dalle scariche oscillatorie. Nell'esperienza del 22 settembre 1910 ad 8h si trovò una temperatura di 21° nell' interno della spirale. Si eccitarono le scariche e si aspettò che l'equilibrio fosse raggiunto, ciò che avvenne rapidamente. Ad 8h 30m (poco più del tempo che si richiedeva per contare le oscillazioni) la temperatura era già 23° 9, ed in seguito rimase costante. Per rendere più piccolo tale effetto termico veniva inviata nel refrigerante una corrente d'olio presente o di petrolio a seconda delle esperienze (²). Con l'effetto termico

(¹) Bouasse et Carrière, loc. cit., pag. 291.

(²) Facendo passare nel refrigerante una corrente d'acqua, si rendeva evidente l'azione protettrice di questa contro le perturbazioni elettromagnetiche. Il numero delle oscillazioni in diverse esperienze variava poco con le scariche oscillatorie (circa il 3 %).

trascurabile si fecero delle ricerche contando i numeri delle oscillazioni fra limiti d'ampiezze più grandi dei soliti e cioè fra 8° 28′ 55″ e 7° 29′ 38″. I risultati sono consegnati nella seguente tabella B compilata come la precedente tabella A:

TABELLA B

Data ed ora delle esperienze	Senza scariche	Con le scariche	Senza scariche
29 settembre 1910 — 17h	60	76	—
1 ottobre " — 8	64	73	—
1 " " — 17	62	74	59
2 " " — 9	64	70	52
4 " " — 17	59	75	61

Nelle successive esperienze furono adoperati gli oscillatori di Lodge e di Righi, ed anche con questi apparecchi si trovò una diminuzione della rapidità di smorzamento.

Chimica-Fisica. — *Ricerche chimico-fisiche sui liquidi animali.* Nota IV. *Sulla tecnica del metodo elettrometrico per lo studio della reazione dei liquidi dell'organismo* [1]. Nota del dott. G. QUAGLIARIELLO, presentata dal Corrispondente F. BOTTAZZI.

L'applicazione del metodo delle pile a concentrazione per lo studio della reazione ai liquidi dell'organismo è stata feconda di risultati per la Fisiologia, e può dirsi che un nuovo capitolo si è aperto alla indagine degli studiosi sull'equilibrio fra basi e acidi nell'organismo animale, capitolo in cui, se molto è stato già fatto, grazie alle originali ricerche di L. J. Henderson [2], molto ancora resta da fare, sia come lavoro analitico (raccolta di nuovi dati), sia come lavoro di sintesi e di interpretazione.

Ed è perciò che, per consiglio del prof. Bottazzi, mi propongo di portare il mio contributo sperimentale a tale importante argomento.

La maggior difficoltà che s'incontra nell'applicazione pratica del metodo elettrometrico è costituita dal potenziale di diffusione che si stabilisce fra il liquido in esame e il liquido campione.

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

[2] L. J. Henderson, *Das Gleichgewicht zwischen Basen und Säuren im tierischen Organismus.* Ergebn. d. Physiol., VIII, 254, 1909.

I metodi consigliati per ovviare a questa difficoltà sono tre:

1° Il calcolo di questo potenziale con la formula di Planck (1).

2° L'abolizione o la riduzione al minimo di questo potenziale mediante aggiunta di un elettrolito indifferente in eccesso alle due soluzioni, così che la concentrazione di questo elettrolito nei due elettrodi sia eguale, e notevolmente più grande che la concentrazione degli idrogenioni o degli idrossilioni.

3° L'inserzione, fra le due soluzioni, di una soluzione concentrata di KCl.

Il primo metodo non è applicabile ai liquidi dell'organismo, perchè, trattandosi di liquidi complessi, non è possibile adattare la formula di Planck al calcolo del potenziale di diffusione.

Il secondo metodo, applicato per la prima volta da Bugarzsky (2), è quello oggi comunemente adoperato pei liquidi dell'organismo. Secondo questo metodo, la composizione dei liquidi organici non viene alterata, ma il liquido campione viene preparato con soluzione di Na Cl della stessa concentrazione del liquido in esame. L'unione fra i due liquidi vien fatta con soluzione di Na Cl pura, alla stessa concentrazione. Colla formula di Planck si calcola poi il potenziale di diffusione che si stabilisce fra la soluzione campione e il Na Cl (3).

Questo metodo è applicabile a quei liquidi dell'organismo, e sono quasi tutti, in cui la massima parte degli elettroliti si trova sotto forma di Na Cl. Esso richiederebbe la determinazione caso per caso del contenuto in Na Cl del liquido in esame. Ma in realtà ciò non è, almeno nei casi ordinarî, necessario. Per il sangue, ad esempio, conoscendosi che la concentrazione del Na Cl oscilla intorno a 0,125 gr. eq. per litro, si può senza altro prendere questo valore come costante.

Per l'urina il valore medio della concentrazione del Na Cl è di 0,2 gr. eq. per litro. Ma già per l'urina le oscillazioni sono abbastanza forti, e possono trovarsi, anche in condizioni fisiologiche, valori notevolmente più elevati o più bassi.

Ma la determinazione della concentrazione del Na Cl, diventa assolutamente indispensabile, sia pel sangue sia per l'urina, in condizioni sperimentali o patologiche, e, di conseguenza, la preparazione di soluzione campione con corrispondente concentrazione di Na Cl.

Per altri liquidi dell'organismo poi, per esempio la bile, che contiene altri sali in quantità complessivamente eguale o maggiore che il Na Cl, il metodo non è applicacile.

(1) M. Planck, Wiedemanns Annalen, XXXIX, 161; XL, 561, 1890.

(2) Bugarzsky, Zeitschr. f. anorg. Chemie, XVI, 1897.

(3) G. Farkas, *Ueber die Concentration der Hydroxylionen im Blutserum.* Pflüg. Arch., XCIII, 551, 1903.

Il terzo metodo fu ideato fin dal 1896 dal Tower (1), il quale notò la tendenza che aveva il KCl ad abolire il potenziale di diffusione; tendenza tanto più notevole, quanto più elevata era la concentrazione a cui veniva adoperato.

E più recentemente il Bjerrum (2), riprendendo gli studî del Tower, ha dimostrato che se si determina la F. E. M. unendo i due liquidi con soluzione semisatura e satura di KCl, coll'estrapolazione si ottiene il valore vero di F. E. M., quello cioè che si otterrebbe se il potenziale di diffusione fosse nullo. Questo metodo ha quindi sul precedente il vantaggio notevole di essere sempre applicabile, senza bisogno di misure e correzioni preventive, a qualsiasi liquido dell'organismo.

Esso è stato recentemente applicato all' urina da Ringer (3) e al siero di sangue da Löb e Higuchi (4) e da Hasselbach (5). Ma un confronto fra i risultati che si ottengono col metodo di Bugarszky e col metodo di Bjerrum, non è stato mai fatto. Ho creduto perciò utile, avendo stabilito di adottare nelle mie ricerche quest'ultimo metodo, di fare delle ricerche comparative sul siero di sangue.

Nei miei esperimenti mi son servito di elettrodi a idrogeno tipo Szili (6).

Tre elettrodi venivano riempiti col siero di sangue, e tre con la soluzione campione (HCl 0,01 n. in H_2O, oppure in NaCl 0,125 n.). Le misure vennero perciò fatte su tre coppie di elettrodi: e quando due almeno dei tre valori così ottenuti non coincisero, l'esperienza venne scartata.

Per l'unione fra i due elettrodi mi son servito di capillari di vetro riempiti con soluzione 1,75 e 3,50 n. di KCl, o con soluzione 0,125 n. di NaCl.

Nelle mie ricerche la pila era costituita nel seguente modo:

H | Siero | KCl 1,75 o 3,5 n. | HCl 0,01 n. | H,

oppure

H | Siero | NaCl 0,125 n. | HCl 0,01 n. in NaCl 0,125 n. | H.

(1) O. F. Tower, *Ueber Potentialdifferenzen an den Berührungsflächen verdünnter Lösungen*. Zeitschr. f. physik. Chem., XX, 198, 1896.

(2) N. Bjerrum, *Ueber die Elimination des Diffussionspotentials zwischen zwei verdünnten Lösungen durch Einschalten einer konzentrierten Chlorkaliumlösung*. Zeitschr. f. physik. Chem., LIII, 428, 1905.

(3) W. E. Ringer, *Zur Acidität des Harns*. Zeitschr. f. physiol. Chemie, LX, 341, 1909.

(4) W. Löb. u. S. Higuchi, *Ueber Jonenkonzentrationen in Organflüssigkeiten*. Bioch. Zeitschr., XXIV, 92, 1910.

(5) K. A. Hasselbach, *Elektrometrische Reaktionsbestimmung Kohlensäurehaltiger Flüssigkeiten*. Bioch. Zeitschr., XXX, 317, 1910.

(6) A. Szili, *Untersuchungen über den Hydroxilionengehalt des placentaren (fötalen) Blutes*. Pflüg. Arch., CXV, 72, 1906.

La F. E. M. venne misurata col metodo della compensazione mediante un reostato di 10,000 ohm diviso al decimo, e un galvanometro del d'Arsonval. Alla F. E. M. dei due elettrodi venne opposta quella di un accumulatore, la cui F. E. M. fu misurata, prima e dopo ogni esperimento, contro un elemento normale Weston.

Nella tabella I sono riportati alcuni dati di misure di forza elettromotrice fatte coi due metodi sullo stesso siero di sangue.

Numero	DATA		FORZA ELETTROMOTRICE IN VOLTA					Differenza tra la F. E. M. ottenuta coll'extrapolazione col KCl, e col metodo Bugarzsky
			Con KCl 1,75 n.	Con KC 3,5 n.	Differenza	valore extrapolato	Col metodo Bugarzsky	
1	1911, 2/3	Siero sangue uomo	0,3390	0,3402	0,0012	0,3414	0,3419	— 0,0005
2	» 21/3	» cane	0,3254	0,3261	0,0007	0,3267	0,3305	— 0,0038
3	» 29/3	» »	0,3320	0,3331	0,0011	0,3342	0,3373	— 0,0031
4	» 4/4	» coniglio	0,3213	0,3221	0,0008	0,3229	0,3255	— 0,0024
5	» 27/4	» uomo	0,3421	0,3430	0,0009	0,3439	0,3473	— 0,0034
6	» 28/4	» »	0,3325	0,3331	0,0006	0,3337	0,3366	— 0,0029
7	» 28/4	» »	0,3484	0,3506	0,0012	0,3518	0,3540	— 0,0022

Dai dati riferiti nella tabella I, risulta evidente che fra la F. E. M. determinata col metodo di Bugarszky, e quella determinata col metodo di Bjerrum, esiste una differenza a vantaggio della prima, che oscilla intorno a 0,0025 volta. La differenza non è veramente notevole, specie se si tien conto dell'errore del metodo, così che dal punto di vista pratico si può affermare che i risultati ottenuti coi due metodi coincidono sufficientemente. Ma, d'altra parte, il fatto che la differenza, per quanto piccola, ha sempre lo stesso segno, dimostra che essa è indipendente dall'errore sperimentale.

Resta perciò da vedere quale dei due valori di F. E. M. è quello che s'avvicina di più al valore reale.

La questione non si può risolvere con certezza assoluta, perchè non è calcolabile il valore teorico di F. E. M. Però è molto probabile che migliore sia il valore ottenuto col KCl; e ciò per due ragioni soprattutto:

1° Col metodo di Bugarszky il potenziale di diffusione che si genera al contatto fra il siero e la soluzione 0,125 n. di Na Cl viene completamente trascurato: ora questo potenziale può essere ridotto ai minimi termini, ma esiste certamente.

2° Dalle esperienze del Bjerrum, condotte con soluzioni semplici di acidi, risulta che l'errore del valore di F. E. M. ottenuto colla estrapolazione, è al massimo dello stesso ordine di grandezza della differenza fra i valori ottenuti colle due soluzioni di KCl. Ora, poichè nelle mie esperienze la dif-

ferenza massima fra le due misure è stata di 1 millivolta, l'errore dovuto alla possibile incompleta abolizione del potenziale di diffusione mediante il KCl non può spiegare la differenza fra i valori ottenuti coi due metodi.

Si può perciò senz'altro concludere che la causa della differenza è nella trascuranza che col metodo di Bugarszky si fa del potenziale di diffusione fra siero e soluzione di Na Cl, potenziale la cui direzione deve essere nella stessa direzione del potenziale della pila, per cui i due potenziali si sommano, e dànno una F. E. M. leggermente superiore alla reale.

E dal punto di vista pratico è pure interessante l'osservazione che l'errore che si commette nella misura della F. E. M, quando l'unione fra gli elettrodi è fatta anche colla semplice soluzione 3,5 n. di KCl, è minore di quello che si commette col metodo di Bugarszky.

Chimica. — *Localizzazione e distribuzione dell'essenza nel Bupleurum fruticosum* (Linn.) [1]. Nota di L. Francesconi ed E. Sernagiotto, presentata dal Socio L. Balbiano.

Nell'intraprendere lo studio chimico dell'essenza del *Bupleurum fruticosum* (Linn.), ritenemmo utile vedere simultaneamente come l'essenza stessa sia distribuita nella pianta e quali siano gli organi nei quali si forma, quali quelli destinati alla sua circolazione ed alla sua conservazione, nella speranza che lo studio botanico e microscopico della pianta ci permettesse di affrontare con maggiori cognizioni il problema importante della genesi e dell'ufficio dell'essenza nella pianta.

Il *Bupleurum fruticosum* (Linn.) (Ombrellifera, Ortosperme) è pianta a foglie coriacee, oblungo-lanceolate, od oblunghe, uninervie, attenuate alla base, sessili, ombrelli da 6 a 24 raggi, involucri ed involucretti a foglie allungate, decidue, frutto oblungo, liscio, con costole acutamente carenate, e vallecole con una vitta. È un frutice da 1 a 2 metri, con rami alterni, eretto, con corteccia cenerognola sul tronco, rossastra nei rami. Foglie oblungo-lanceolate, minori alla base dei ramoscelli, alcune obovate. tutte attenuate alla base, sparse, perennanti, acute, leggermente mucronate, raramente un poco ottuse o mutiche, col margine intero, subcartilaginee, superficie lucente, verde, la parte inferiore glauco-pallida, leggermente penninervie e reticolato-venose, con la nervatura mediana prominente.

Le ombrelle terminali sono peduncolate, convesse, coi raggi cilindrici od angolati. Involucri con 4 a 6 foglioline, oblunghe, raramente ovate, trinervie, acute od ottuse, più brevi assai dell'ombrella, riflesse e poi caduche.

[1] Lavoro eseguito nel R. Istituto di Chimica generale dell'Università di Cagliari.

Le ombrellette da 8 a 16 fiori, alcune, casualmente, da una a quadriflora.

Foglioline degli involucretti circa cinque, oblunghe o lanceolate, un poco più brevi dell'ombrella, glabre; nelle forme coltivate a volte pubescenti.

Il fiore è giallo, a calice a margine quasi mancante; i petali sono ovali a subrotondi, interi, strettamente involuti, la lacinietta larga, ottusa.

Gli stami sono cinque, ad antera arrotondata, l'ovario infero, con due piccoli stili. Il frutto è oblungo, globoso, didimo, un po' compresso ai lati, composto di due achenii applicati l'uno contro l'altro, mediante un carpoforo bipartito. Si usa da taluni per condimento, e furono un tempo consigliati contro le punture degli insetti velenosi.

Localizzazione dell'essenza.

Foglie (Fig. 1). Furono esaminate le foglie prese da piante in pieno sviluppo, in diverse epoche dell'anno, cioè foglie tolte da rami lignificati, foglie

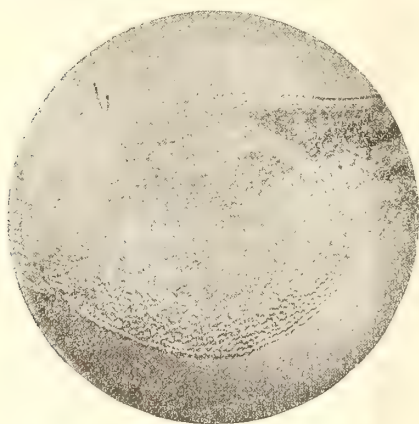



Fig. 1.

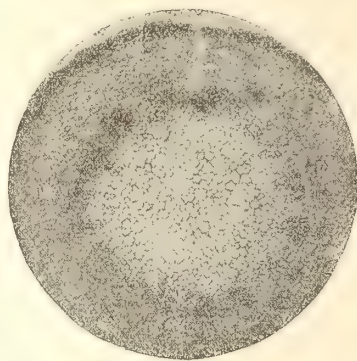



Fig. 2.

di rami verdi e dei germogli appena spuntati, e notammo che la localizzazione dell'essenza non varia grandemente con l'età, mentre invece ne varia assai la quantità. Tanto più le foglie sono giovani, tanta più ne contengono.

La struttura anatomica del nomofillo del *Bupleurum f.* è veramente tipica, data la regolarità con cui sono mantenuti i tessuti, con le loro caratteristiche differenze.

La foglia è completamente ricoperta da una spessa epidermide, che è formata da una sola assise di cellule. Nella pagina superiore della foglia, la membrana delle cellule è molto spessa nella parte esterna, e ricoperta da una ben distinta cutina. Nella pagina inferiore, la membrana ha un minore spessore. Tutte le cellule dell'epidermide contengono in notevolissima quantità

l'olio essenziale, che si può vedere abbastanza distintamente anche nelle sezioni fatte in verde e senza alcuna colorazione. Nelle sezioni trattate con la soluzione di tetrossido di osmio, questo, precipitando in presenza di essenza allo stato di osmio metallico, lascia vedere come l'essenza sia quasi emulsionata col protoplasma o col contenuto cellulare qualsiasi che si trova in questi elementi istologici: ed infatti, ad alto ingrandimento appaiono come delle piccole goccioline, molto minute. Immediatamente sotto all'epidermide superiore, avvi il parenchima a palizzata, formato da uno strato di cellule allungate, cui spesso si sovrappone un altro strato di cellule eguali, ma un poco più corte.

Specialmente la prima assise cellulare e con maggiore intensità nelle foglie giovanissime, reagisce fortemente coi reattivi specifici delle essenze.

Il secondo strato reagisce molto meno intensamente, nelle foglie mature non reagisce quasi mai. In questo secondo strato l'essenza pare distribuita lungo le pareti e negli spazî intercellulari.

Sottostante al palizzata si trova un parenchima lasso, spugnoso, formato da elementi irregolari, lascianti fra loro delle cavità. In questo tessuto, più che la funzione assimilatrice ha quella di attivare lo scambio dei gas tra la pianta e l'ambiente, non si trova, che eccezionalmente, l'essenza.

Il sistema vascolare consta di una schistostela centrale, tanto grossa da spostare gli altri tessuti e sollevare l'epidermide inferiore e la superiore. Essa è circondata da una guaina collenchimatica, a cellule di piccole dimensioni e con grandi vasi a sezione circolare.

Da questa nervatura centrale, partono delle nervature laterali, secondarie, piuttosto piccole, che si dirigono al margine del lembo, pur ramificandosi e dividendosi in altre più piccole che si intrecciano e si anastomizzano, costituendo un fitto reticolo.

Nel mesofillo, in corrispondenza della schistostela centrale, mancano i tessuti verdi, quindi l'essenza, che però si trova nel fascio fibrovascolare in cellule e vasi sparsi irregolarmente, in predominanza nella regione floematica, ove circolano le linfe elaborate dalla pianta.

Nelle nervature secondarie, che sono le vere collettrici, l'essenza è molto abbondante. I vasi contenenti l'essenza, si portano sotto l'epidermide, senza però sboccare all'esterno. Appaiono specialmente ricchi di essenza dei grandi vasi, abbinati, di cui uno, il più ricco, decorre in mezzo al palizzata, mentre l'altro passa nel tessuto lasso. Questi vasi, che fanno parte delle nervature secondarie e delle terziarie, sono circondati da una guaina di piccole cellule, ricchissime di essenza, che è contenuta in grosse gocciole, che spesso riempiono completamente la cavità cellulare. Da queste passano nei vasi, disponendosi o come gocciole grosse sulle pareti, oppure riempiendo completamente il vaso stesso.

I vasi sunnominati sono per lo più a membrana cellulosica, munita di netti ispessimenti centripeti o, per la massima parte dei casi, centrifughi.

Essi decorrono per tratti rettilinei regolari.

L'epidermide manca di tricomi, sebbene quella inferiore sia granulosa.

Gli stomi mancano per lo più di essenza.

Come si disse, grandissima copia di questa si trova in quasi tutte le cellule verdi delle foglioline tenere che avvolgono la sommità dei germogli.

Picciuolo. — Il picciuolo brevissimo, appena accenato, dato che le foglie sono sessili, ha un tessuto fondamentale tra il collenchimatico e lo sclerenchimatico; la sua sezione è semilunare, convesso in basso.

In questo tessuto fondamentale sono immersi da 5 a 7 fasci fibrovascolari, col floema in basso, che vanno riunendosi in una schistostele quando entrano

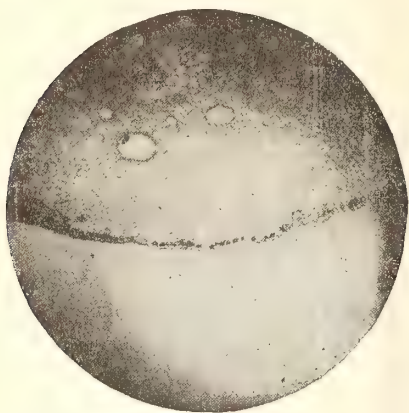
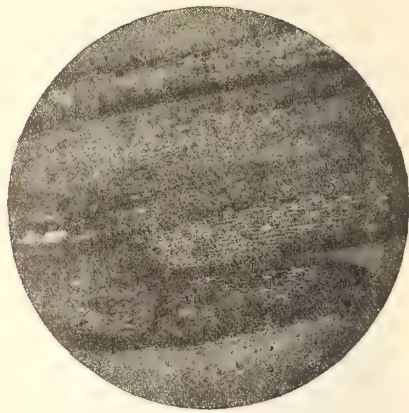



Fig. 3. Fig. 4.

nel mesofillo. L'epidermide è maggiormente ispessita nella parte inferiore, dove ha pure due assise di cellule. In queste, anche per osservazione diretta, si nota una grande quantità di essenza. L'essenza si trova poi in quasi tutti i fasci fibro-vascolari. Nel picciuolo delle foglioline apicali, essa occupa pure molte cellule del tessuto fondamentale, il quale ha le membrane meno ispessite.

Caule (Fig. 2, 3, 4, 5). Il Caule, cilindrico, di struttura normalissima, contiene una grande quantità di essenza, specialmente quando è in struttura primaria, nel primo anno di vita. Questa si trova allora specialmente nelle cellule epidermiche, dove dà una intensità di reazione simile a quella presentata dall'epidermide fogliare; inoltre si trova nelle cellule verdi subepidermiche del cilindro corticale, mentre manca quasi completamente nel cilindro centrale. Nella regione vascolare si notano dei vasi abbastanza grandi, di struttura analoga a quelli delle foglie, circondati cioè da piccole cellule, che contengono l'essenza, che poi passa nel vaso, il quale spesso è pieno. Questi vasi decorrono secondo l'asse della pianta, presentando poi dei marcati ispessimenti nella membrana, per lo più centrifughi.

Interessante è l'osservazione dell'apice vegetativo di un caule molto giovane, in cui la reazione è presentata da quasi tutte le cellule; nella regione dei nodi poi, l'essenza si porta in forte quantità dalla parte da cui dovrà uscire il nuovo rametto od il piccolo picciuolo fogliare (Fig. 5).

I vasi del caule non sono così separati e distinti come quelli delle foglie.

Radice (Fig. 6). La radice della pianta contiene ancora essenza, ma in non grande quantità. Essa manca nella regione epidermica, ed è localizzata nei fasci vascolari, che presentano una struttura analoga a quelli caulinari.

L'endodermide ne è sprovvista, mentre poi si trova nel cilindro centrale, ove sono pure cellule ricchissime di amido e di materiali di riserva.

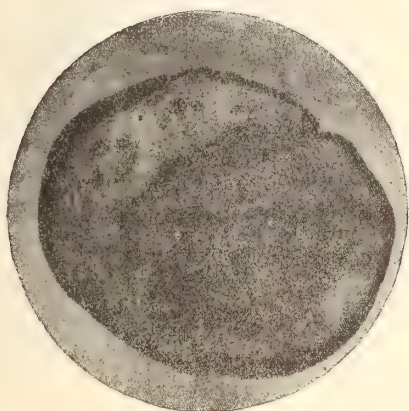
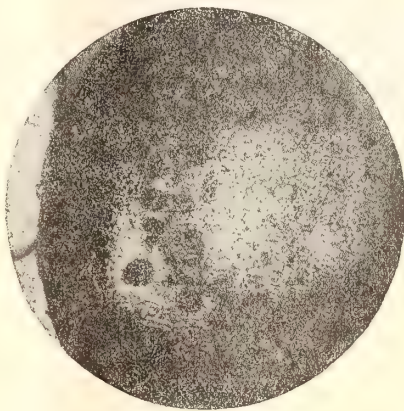



Fig. 5. Fig. 6.

L'essenza qui si dispone in piccole cellule e vasi, specialmente lungo i raggi midollari che si delineano nel cilindro centrale.

Fiore. — Lo stigma del fiore breve ed espanso, contiene una grande quantità di essenza nella parte superficiale, mentre questa manca nell'interno.

L'ovario in via di sviluppo, dopo la fecondazione, ha epidermide esterna ben sviluppata, con membrana ispessita e cutinizzata. Le cellule epidermiche contengono l'essenza in quantità notevolissima (Fig. 7).

Quando l'ovario è sviluppato, in corrispondenza delle vallecole che solcano la superficie del frutto in maturazione, si trovano delle larghe vitte, o canali resiniferi, uno per vallecola, mentre dalla parte più larga del seme stesso, che è quella che sta attaccata al carpoforo, si trova l'embrione, in mezzo ad altre due vitte. Queste, quando l'ovario è immaturo, ed il seme ha appena cominciato il suo sviluppo, hanno una sezione circolare, che poi viene compressa ad elissi molto schiacciata dall'accrescersi dell'alburno durante la maturazione (Fig. 8).

L'embrione, che, come si disse, è sul lato per il quale il seme si attacca al suo sostegno, contiene una piccola quantità di essenza.

Questa però manca fra le cellule amilifere dell'alburno. Le vitte, a maturazione, contengono dapprima l'essenza, poi una sostanza di aspetto ceroso, gialla, simile, nei caratteri esterni, al prodotto che lascia l'essenza stessa se lasciata all'aria ed alla luce per moltò tempo.

L'esocarpio però contiene una forte quantità di essenza, che dà al seme un odore aromatico molto forte, onde fu perfino usato come condimento, analogamente a quanto si fa coi semi di finocchio.

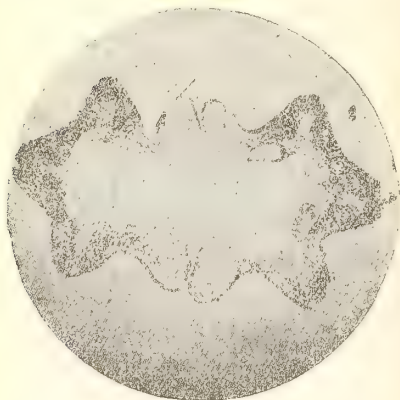



Fig. 7.

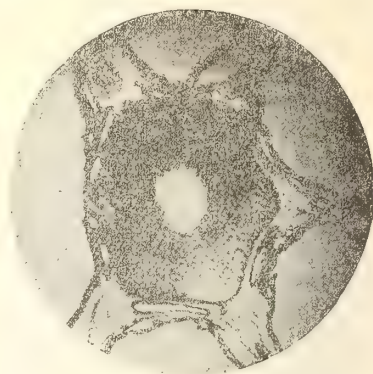



Fig. 8.

Tecnica microscopica seguìta nelle preparazioni.

Osservazione diretta. — L'osservazione diretta delle sezioni fatte in verde, permette di vedere l'essenza qualora ve ne sia molta nell'organo esaminato. Essa ha l'aspetto di gocciole rifrangenti, giallastre. Se si trattano alcune sezioni con un solvente dell'essenza, come alcool, etere, benzol, cloroformio ecc., questa si scioglie, e dall'esame comparativo delle sezioni lavate e delle integre, si può distinguere abbastanza agevolmente la localizzazione dell'essenza.

L'acqua produce nelle goccioline di olio essenziale un leggero intorbidamento. Questo metodo si presenta abbastanza bene nel caso nostro, in cui non era presente alcun olio grasso, perchè in questo caso non si sarebbe distinto quale fosse l'olio grasso e quale l'essenziale.

Acido osmico [1]. — L'acido osmico è il reattivo più usato e da maggior tempo nella ricerca microchimica degli olii essenziali. Esso più propriamente è una soluzione del tetrossido di Osmio ($Os\,O_4$).

Il tetrossido di osmio viene ridotto ad osmio metallico, nero, finamente suddiviso, dall'olio essenziale, come si può agevolmente vedere mettendo in

[1] Charabot et Gatin, *Le parfum chez la plante*, pag. 159.

una provetta una gocciola di essenza con un poco di acido osmico. Questo precipita come una minutissima polvere nera, formata da osmio.

Questa reazione però è data dagli olii grassi ad acido non saturo, dai tannini e dal protoplasma vivente.

Si può tuttavia, usando una soluzione di tetrossido di osmio più diluita [1], al $^1/_2$ %, e facendo agire solo per pochi minuti sulla sezione questa soluzione, indi lavando con cura la sezione stessa a grand'acqua, evitare la colorazione data dal protoplasma vivente.

Se si fa agire l'acido osmico in queste condizioni sopra delle sezioni lavate con un solvente dell'essenza, non si ha più colorazione.

Sudan III (Amido-azo-benzene-azo-beta-naftolo). — Questo reattivo fu nel 1898 introdotto in istologia vegetale da Buscaglioni.

È una sostanza colorante artificiale, che si scioglie negli olii grassi ed essenziali, da cui poi non si può più separare. Esso colora anche le resine, la cutina e la suberina. Si usa in soluzione alcoolica acquosa al $^1/_2$ %.

Con questo non si differenziano le gocciole di essenza, ma si colora vivamente il contenuto citoplasmatico delle cellule che la contengono.

Reattivo di Mesnard. — Col reattivo di Mesnard si distinguono gli olii essenziali dagli olii grassi e dai tannini.

Si trattano le sezioni sottili col reattivo di Braemer, che ha la seguente composizione:

Soluzione satura di Tungstato di sodio . . .	Cmc.	1
" " " Acetato di sodio	"	2
Acqua distillata	"	10

I tannini vengono precipitati in giallo fulvo. Le sezioni così trattate, si lavano a grand'acqua, e si espongono ai vapori di acido cloridrico in una piccola camera umida, composta di un piccolo anello di vetro attaccato sopra ad una lastrina portaoggetti e con una lastrina coprioggetti che fa da coperchio. Quasi immediatamente le essenze appaiono come dei globetti sferici, dall'aspetto oleoso e colorate in giallo d'oro, spesso con riflessi verdastri. Questa reazione, molto netta, dura poco, ed in capo a cinque minuti sparisce.

È utile fare pure sopra alcune sezioni le solite reazioni microchimiche che possono servire per una più netta distinzione dei tessuti e dei contenuti cellulari.

[1] Dott. Blondel.

Chimica. — *Sopra alcuni derivati dell'ossiidrochinone* [1]. Nota V di G. BARGELLINI e S. AURELI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

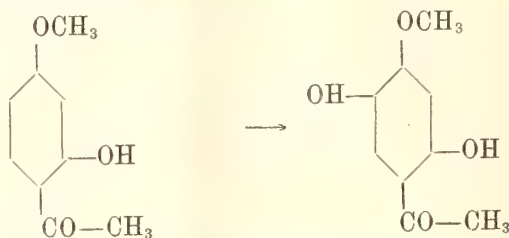
Comunichiamo in questa Nota una serie di ricerche che abbiamo fatte per preparare sinteticamente alcuni ossichetoni derivati dell'ossiidrochinone, partendosi da composti meno ossigenati e cercando di introdurre direttamente un nuovo ossidrile fenico nella loro molecola. Abbiamo raggiunto questo scopo mettendo a profitto la speciale maniera di agire dei persolfati sopra i fenoli *in soluzione alcalina*.

È noto [2] che in queste condizioni *entra un nuovo ossidrile fenico in posizione para a quello già presente nella molecola: se la posizione para è occupata da qualche sostituente, il nuovo ossidrile entra in posizione orto a quello che già vi si trovava.*

Ora, facendo agire noi un persolfato sull'etere 4-metilico del 2-4-diossi-acetofenone (peonolo), si poteva avere speranza di giungere ad un etere 4-metilico del 2-4-5-triossi-acetofenone:

OCH_3 | OCH_3

—OH ⟶ OH— —OH

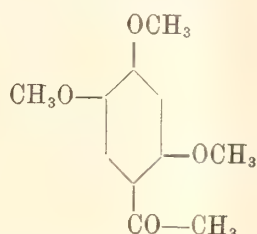
$CO—CH_3$ | $CO—CH_3$

si poteva inoltre avere la maniera di constatare se per azione dei persolfati venisse o no ossidata anche la catena laterale, e si poteva infine osservare nello stesso tempo se il gruppo $—O—CH_3$ esercitasse qualche influenza direttiva sul nuovo ossidrile fenico che entra nella molecola, in modo da fargli prendere una posizione diversa da quella che ci si potrebbe aspettare secondo la regola generale sopra esposta.

Per azione del persolfato di potassio o di ammonio sul peonolo in soluzione alcalina nelle più diverse condizioni (a freddo o a caldo, per poche ore oppure per più giorni, in presenza o no di sali di ferro ecc.), noi ottenemmo sempre un *unico* composto della formula $C_9H_{10}O_4$, fusibile a 164°, il quale è un etere monometilico di un triossi-acetofenone. Eterificando questo con solfato dimetilico, avemmo (insieme con un etere dimetilico $C_{10}H_{12}O_4$ fusibile

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

[2] Elbs, J. pr. Ch. (2) 48, 179 (1893). D. R. P. 81068, B., 28, R., 666 (1895). D. R. P. 81297. B., 28, R., 692 (1895). D. R. P. 81298. B., 28, R., 693 (1895). Bamberger e Czerkis, J. pr. Ch. (2) 68, 480 (1903). Kumagai e Wollfenstein, B., 41, 297 (1908).

a 114°-115°) l'etere trimetilico del 2-4-5-triossi-acetofenone, fusibile a 101°-102°,

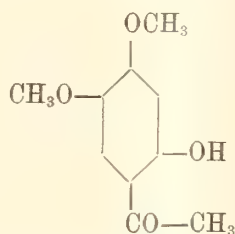
$$OCH_3$$
$$CH_3O—\quad\quad —OCH_3$$
$$CO—CH_3$$

perfettamente identico a quello descritto da Bargellini e Avrutin [1] e da Reigrodski e Tambor [2]

Ciò dimostra che per azione del persolfato, il peonolo era stato trasformato in etere 4-metilico del 2-4-5-triossi-acetofenone: cioè, secondo la regola generale sopra riportata, il nuovo ossidrile fenico era entrato in posizione para a quello già esistente nella molecola, senza che la presenza del gruppo $—O—CH_3$ in posizione 4 fosse di impedimento e senza che la catena laterale $—CO—CH_3$ venisse affatto ossidata.

Questa nuova maniera di sintesi del 2-4-5-trimetossi-acetofenone dal peonolo costituisce inoltre una chiara dimostrazione della formula di questo chetone, la cui costituzione, del resto, si poteva considerare come stabilita con sicurezza dalla sua ossidazione ad acido asaronico, eseguita da Bargellini e Avrutin.

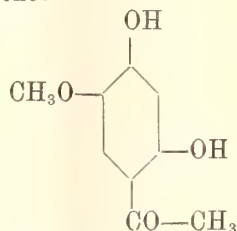
Abbiamo già cominciato una serie analoga di esperienze, partendosi invece dal 4-metossi-2-ossi-propiofenone e seguendo la medesima via, per ottenere il 2-4-5-trimetossi-propiofenone e dare così una dimostrazione sicura della costituzione di questo chetone, che per altra via non ci è finora riuscita.

Riguardo all'etere dimetilico, fusibile a 114°-115°, ottenuto dall'etere monometilico per parziale eterificazione (insieme con l'etere trimetilico), crediamo giusto attribuire ad esso la formula di etere 4-5-dimetilico del 2-4-5-triossi-acetofenone

$$OCH_3$$
$$CH_3O—\quad\quad —OH$$
$$CO—CH_3$$

perchè da molti esempî che si ritrovano nella letteratura chimica, è da dedursi che gli ossidrili in posizione orto alle catene laterali sono quelli più difficilmente eterificabili.

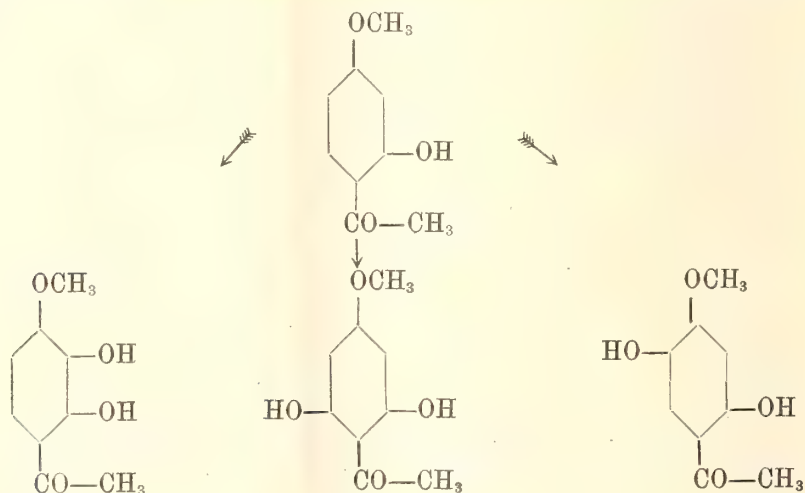
[1] Bargellini e Avrutin, Gazz. Chim. Ital., 40 (2), 342 (1910).
[2] Reigrodski e Tambor, B., 43, 1964 (1910).

Noi volemmo poi eseguire la saponificazione del 2-4-5-trimetossi-acetofenone (preparato dall'ossiidrochinon-trimetiletere) in soluzione acetica con HBr ($d = 1,47$) secondo le indicazioni di Störmer [1]. Come prodotto *unico* della reazione ottenemmo un altro etere monometilico del 2-4-5-triossi-acetofenone, fusibile a 166°. A questo composto — differente, anche per l'aspetto cristallino e per le proprietà dell'acetilderivato, dall'etere 4-metilico del 2-4-5-triossi-acetofenone — è da attribuirsi la formula di etere 5-metilico dello stesso 2-4-5-triossi-acetofenone:

OH
CH_3O—
—OH
CO—CH_3

e ciò d'accordo con le osservazioni di Störmer che notò che gli ossimetili in posizione orto e para alle catene laterali vengono saponificati facilmente, mentre una grande resistenza alla saponificazione offrono gli ossimetili che stanno in posizione meta.

È interessante notare che, facendo agire il perossido di sodio sulla soluzione alcalina di peonolo, tutto il peonolo resta inalterato, mentre per azione dell'acqua ossigenata sul peonolo in soluzione acetica, si ottiene una mescolanza di diversi composti che sono probabilmente tutti e tre gli isomeri teoricamente prevedibili (eteri 4-metilici dei triossi-acetofenoni) che dal peonolo si possono avere per introduzione di un nuovo ossidrile fenico nella molecola:

OCH_3
—OH
CO—CH_3

OCH_3	OCH_3	OCH_3
—OH		HO—
—OH	HO— —OH	—OH
CO—CH_3	CO—CH_3	CO—CH_3

Continuiamo questo studio dell'azione dell'acqua ossigenata sul peonolo, che sarà oggetto di una prossima Comunicazione.

[1] Störmer, B., 41, 321 (1908).

PARTE SPERIMENTALE.

4-metossi-2-ossi-acetofenone. - Peonolo. — Fu preparato per azione del solfato dimetilico sul resacetofenone in soluzione alcalina. Distillato in corrente di vapore e poi cristallizzato dall'alcool diluito, fonde a 50°.

Azione dei persolfati sul peonolo. — In una soluzione di gr. 26 di idrato sodico in 200 cc. di acqua furono disciolti 10 gr. di peonolo, e vi fu aggiunta poi una soluzione di gr. 1 di solfato ferroso in 10 cc. di acqua, e infine a poco a poco una soluzione di gr. 35 di persolfato di potassio in 250 cc. di acqua. Il liquido, che diventò subito rosso-scuro, fu lasciato stare a temperatura ordinaria, agitandolo spesso e riscaldandolo leggermente a b. m. per qualche minuto ogni 12 ore. Dopo 4-5 giorni si acidificò con acido solforico diluito, e si distillò in corrente di vapore il peonolo che sempre, più o meno, resta inalterato. Dal liquido rosso-bruno, per raffreddamento, si depositò una sostanza cristallina di colore rossastro, che fu raccolta su filtro: dal liquido filtrato, estraendo con etere, si potè ottenere un'altra piccola quantità della medesima sostanza. La rendita è di circa 2 gr. quando si opera nelle condizioni sopra descritte.

Abbiamo provato ad adoperare più o meno persolfato; abbiamo usato il persolfato di ammonio invece che quello di potassio; abbiamo impiegato 5 gr. di solfato ferroso invece che un grammo solo; ma, in ogni modo, abbiamo ottenuto lo stesso prodotto, con rendita sempre minore. Provammo ancora a non aggiungere affatto solfato ferroso, oppure ad usare invece allume ferrico; riscaldammo la mescolanza dei reagenti per cira 1-2 ore a bm.; rendemmo alcalino il liquido con ammoniaca invece che con idrato sodico o potassico; variammo insomma in mille modi le condizioni della reazione, ma sempre ottenemmo più della metà del peonolo inalterato e mai più di gr. 1-1 $^1/_2$ di prodotto. La rendita migliore l'avemmo nelle condizioni sopra descritte.

Il prodotto greggio della reazione fu fatto cristallizzare più volte dall'acqua bollente, da cui l'avemmo infine in scagliette bianche, sempre con leggero colorito giallastro, col punto di fusione costante 164°.

All'analisi dètte i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2472 : CO_2 gr. 0,5343 ; H_2O gr. 0,1218.

Donde per cento, trovato : C 58,94 ; H 5,47.

Per $C_9H_{10}O_4$, calcolato : C 59,34 ; H 5,49.

Questo *4-metossi-2-5-diossi-acetofenone* è facilmente solubile nell'alcool e nell'acido acetico; si scioglie a caldo nel benzolo, nell'acetone e nel cloroformio. Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione gialla verdastra. La sua soluzione acquosa dà, con cloruro ferrico, una colorazione rossa.

Acetilderivato. — Fu preparato col metodo ordinario. Cristallizza dall'acqua bollente in piccoli aghetti bianchi fusibili a 118°-119°.

Fu seccato a 100° e analizzato.

Sostanza gr. 0,2136 : CO_2 gr. 0,4603 : H_2O gr. 0,0997.

Donde per cento, trovato : C 58,77 : H 5,19

Per $C_{13}H_{14}O_6$, calcolato : C 58,64 : H 5,26.

Si scioglie facilmente nell'alcool, nel benzolo, nell'acetone e nel cloroformio: è quasi insolubile nell'etere di petrolio.

Benzoilderivato. — Cristallizzato dall'alcool diluito, è una polvere cristallina bianca-giallastra, fusibile a 215°.

Eterificazione del 4-metossi-2-5-diossi-acetofenone. — Ad una soluzione di gr. 1 di sodio metallico in 50 cc. di alcool metilico furono aggiunti gr. 2 di 4-metpssi-2-5-diossi-acetofenone fusibile a 164°. Questo si disciolse subito con colorazione rossa-bruna. In questa soluzione furono versati 5 cc. di solfato dimetilico: si ebbe così viva reazione e forte riscaldamento. Quando questo fu cessato, si aggiunsero 100 cc. di soluzione di idrato sodico al 5 °/₀ e si fece distillare a bm. l'alcool metilico. Il liquido che rimase, dopo raffreddamento, fu estratto con etere. Nel liquido alcalino rimase disciolto l'etere dimetilico del triossi-acetofenone.

L'etere, distillato, lasciò come residuo una sostanza oleosa (gr. 0,5) che dopo pochi istanti diventò solida.

Fatta cristallizzare dall'acqua bollente, l'avemmo in aghetti bianchi fusibili a 101°-102°. Questa sostanza è perfettamente identica al *2-4-5-trimetossi-acetofenone*, che Bargellini e Avrutin e anche Reigrodski e Tambor avevano preparato per azione del cloruro di acetile sull'ossiidrochinon-trimetiletere in presenza di cloruro di alluminio sublimato. Fra le altre prove che facemmo per accertarne in maniera sicura l'identità, lo condensammo con aldeide anisica e con aldeide veratrica in soluzione alcoolica in presenza di KOH al 45 °/₀, ricavandone i due corrispondenti calconi identici a quelli descritti da Bargellini e Avrutin, e cioè il 4-2'-4'-5'-*tetrametossi-calcone*, fusibile a 123°-124°, e il *3-4-2'-4'-5'-pentametossi-calcone*, fusibile a 158° (¹).

4-5-dimetossi-2-ossi-acetofenone. — Il liquido, dal quale con etere era stato estratto il trimetossi-acetofenone, fu acidificato con acido solforico ed estratto con etere. Dopo aver distillato l'etere, rimase come residuo una sostanza solida rossastra, la quale fu fatta cristallizzare dall'acqua bollente con carbone animale. Per raffreddamento si depositò dal liquido filtrato una sostanza in bellissimi aghi bianchi, un po' giallastri. Dopo altre cristallizzazioni dall'acqua bollente, l'ottenemmo col punto di fusione costante 114°-115°.

La sostanza fu seccata a 100° e analizzata:

Sostanza gr. 0,2430 : CO_2 gr. 0,5449 ; H_2O gr. 0,1292.

(¹) Nella indicata Nota di Bargellini e Avrutin, per errore di stampa, fu riportato il punto di fusione 155°.

Donde per cento, trovato : C 61,15 ; H 5,90.

Per $C_{10}H_{12}O_4$, calcolato : C 61,22 ; H 6,12.

Si scioglie molto facilmente nell'alcool, nel benzolo e nell'acetone. La sua soluzione acquosa dà con cloruro ferrico una colorazione verde.

Questo *4-5-dimetossi-2-ossi-acetofenone*, in soluzione alcalina, per azione del solfato dimetilico, si trasforma in 2-4-5-trimetossi-acetofenone, fusibile a 101°-102°.

Acetilderivato. — Cristallizzato da una mescolanza bollente di alcool e acqua a parti eguali, si ha in piccoli aghetti bianchi, fusibili a 146°-147°. La loro forma cristallina è caratteristica, perchè, osservati al microscopio, si vedono incurvati.

La sostanza fu seccata a 100° e analizzata.

Sostanza gr. 0,2057 : CO_2 gr. 0,4567 ; H_2O gr. 0,1074.

Donde per cento, trovato : C 60,55 ; H 5,80

Per $C_{12}H_{14}O_5$, calcolato : C 60,51 ; H 5,88.

Questo acetilderivato del 4-5-dimetossi-2-ossi-acetofenone, è poco solubile nell'acqua; più facilmente si scioglie nell'alcool, nel benzolo, nell'acetone e nel cloroformio.

4-4'-5'-trimetossi-2'-ossi-calcone. — Gr. 1,3 di 4-5-dimetossi-2-ossi-acetofenone, furono disciolti in 10 cc. di alcool insieme con gr. 1 di aldeide anisica. A questa soluzione furono aggiunti 3 cc. di soluzione di KOH al 45 %. Dal liquido, che si colorò intensamente in rosso aranciato, dopo due giorni di riposo a temperatura ordinaria, si depositò una sostanza cristallina di color rosso aranciato. Per aggiunta di circa 50 cc. di acqua, questa sostanza, che è probabilmente il sale di potassio del calcone, si disciolse completamente.

Facendo passare una corrente di CO_2 nella soluzione, si depositò una sostanza oleosa giallo-rossastra che dopo poco tempo divenne solida. Fatta cristallizzare dall'alcool diluito, l'avemmo in aghetti rossi fusibili a 130°. Si scioglie facilmente nel benzolo e nell'alcool. Nell'acido solforico concentrato si scioglie con intensa colorazione gialla aranciata.

Saponificazione del 2-4-5-trimetossi-acetofenone con acido bromidrico. 2-4-diossi-5-metossi-acetofenone. — Gr. 3,6 di trimetossi-acetofenone, furono disciolti in 15 cc. di acido acetico e alla soluzione furono aggiunti 20 cc. di acido bromidrico ($d = 1,47$). Il liquido fu riscaldato con una piccola fiamma in un palloncino munito di refrigerante a ricadere. Dopo due ore di riscaldamento il prodotto della reazione fu gettato in circa 100 cc. di acqua: la soluzione acquosa fu neutralizzata con bicarbonato sodico e poi fu estratta con etere. L'etere svaporato, lasciò un residuo resinoso rossastro che fu disciolto nell'acqua e fatto bollire con carbone animale. Dal liquido filtrato, per raffreddamento, si depositò una bella sostanza cristallizzata in aghetti bianchi leggermente giallognoli, che furono purificati con altre cristallizzazioni dall'acqua bollente. Fonde a 166°.

La sostanza fu seccata a 100° e analizzata:

Sostanza gr. 0,1672 : CO_2 gr. 0,3618 ; H_2O gr. 0,0827.

Donde per cento, trovato : C 59,01 ; H 5,49.

Per $C_9H_{10}O_4$, calcolato : C 59,34 ; H 5,49.

La sua soluzione acquosa si colora in rosso col cloruro ferrico.

Acetilderivato. — Fu purificato facendolo cristallizzare più volte dal l'acqua bollente. Lunghi aghi bianchi, fusibili a 127°-128°.

La sostanza fu seccata a 100° e analizzata.

Sostanza gr. 0,2242 : CO_2 gr. 0,4830 ; H_2O gr. 0,1065.

Donde per cento, trovato : C 58,75 ; H 5,27.

Per $C_{13}H_{14}O_6$, calcolato : C 58,64 ; H 5,26

Questa sostanza, oltre che per il punto di fusione, si differenzia nettamente anche per l'aspetto cristallino dal suo isomero, il derivato biacetilico del 2-5-diossi-4-metossi-acetofenone.

Chimica fisica. — *Numeri di trasporto e complessità molecolare* [1]. Nota di Arrigo Mazzucchelli, presentata dal Socio E. Paternò.

Si sa l'uso che dei numeri di trasporto elettrolitico può farsi negli studî sulla costituzione dei composti inorganici o sulle loro condizioni di esistenza. Colla presenta Nota si mostrerà come, secondo i risultati di alcune recenti teorie, essi possono prestarsi pure a risolvere alcune questioni relative alla polimerizzazione di certi elettroliti.

È ben noto quel che si intende per numero di trasporto: dal punto di vista sperimentale esso esprime il rapporto fra la quantità di anione migrata verso il polo corrispondente sotto l'influenza di una data corrente, e la quantità di elettrolito (per lo più, nitrato di argento) che questa corrente ha decomposto nello stesso tempo (esprimendo, naturalmente, l'una e l'altra in equivalenti), mentre secondo la teoria molecolare esso rappresenta il rapporto fra la mobilità dell'ione a cui il numero si riferisce, e la somma delle mobilità dei due ioni. Se quindi indichiamo con n il numero di trasporto dell'anione, con Q gli equivalenti di argento deposti nel voltametro, con q gli equivalenti di anione immigrato, che sono poi dati dal quoziente fra i grammi g di anione immigrato, e il suo equivalente e, con l_a ed l_c le mobilità rispettive dell'anione del catione, avremo le due relazioni:

$$n = \frac{q}{Q} = \frac{g}{eQ}, \tag{1}$$

$$n = \frac{l_a}{l_a + l_c}. \tag{2}$$

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

L'equivalente che qui figura è l'equivalente elettrochimico, cioè la quantità che, nella soluzione, è unita alla stessa quantità di elettricità di un ione monovalente, e questo non sempre coincide collo stechiometrico ma ne è qualche volta un multiplo, nel caso di ionizzazione parziale. Se quindi noi, basandoci sulle sole formule stechiometriche, gli attribuiamo un valore minore del vero, otterremo un numero di trasporto troppo elevato di altrettanto, ovvero, dal punto di vista della teoria molecolare, verremo ad attribuire all'ione in questione una mobilità troppo grande, che non sarà difficile a riconoscere in seguito alle relazioni che gli studî del Kohlrausch, del Bredig e di tanti altri hanno permesso di stabilire fra mobilità e costituzione.

Sino a poco tempo fa, questo criterio puramente qualitativo era il solo a cui si potesse ricorrere per giudicare se il valore della mobilità di un ione stava in relazione colla complessità della sua formula, ma in questi ultimi anni si è trovato il modo di farsi una idea, almeno approssimata, della mobilità di un dato ione dalle sole proprietà intrinseche della sostanza che lo fornisce e del solvente, e da considerazioni fisiche di carattere generale, senza bisogno di ricorrere a criterî di analogia. Alludo ai lavori di Einstein [1] il quale ha mostrato che la mobilità delle molecole, quale risulta dai fenomeni della diffusione e della conducibilità elettrolitica, può calcolarsi con discreta approssimazione applicando loro la formula che lo Stokes trovò per rappresentare il movimento di una sfera entro un liquido viscoso, ed attribuendo loro la stessa densità che ha allo stato puro la sostanza che si trova in soluzione (o, nel caso di ioni, una di composizione simile). Anche ultimamente ne è stata data una nuova prova dal Lorenz [2] il quale, ricalcolando, inversamente, dalla mobilità degli ioni monoatomici il loro diametro, ha trovato, come media, un valore poco diverso da quello che indica la teoria cinetica dei gas. In formule, la mobilità sarebbe data da

$$l = \frac{F}{N \,.\, 6\pi\eta\varrho}, \tag{3}$$

dove F è la forza che agisce su una gr. molecola, N il numero di Avogadro (quantità di molecole contenute in una gr. molecola), η il coefficiente di attrito interno del liquido, ϱ il raggio della molecola, supposta sferica, che, se è M il peso di una gr. molecola (o gr. ione) e S il suo peso specifico, è dato, come è ovvio, da

$$\varrho = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \cdot \frac{M}{SN}}. \tag{4}$$

(1) Se ne può vedere un riassunto elementare nella Z. f. Elektroch, X, 236.
(2) Z. f. phys. Chem., 73, 1910, 252.

Se, per tal modo, la (1) e la (2) vengono a stabilire una relazione fra il peso equivalente attribuito ad un ione e la sua mobilità relativa, cioè riferita a quella dell'altro ione (da cui poi la assoluta), e d'altra parte le (3) e (4) stabiliscono una relazione fra la mobilità dell'ione e il suo peso molecolare, allora è ovvio che dall'insieme delle quattro equazioni potremo dedurre una relazione fra il peso molecolare e l'equivalente dell'ione in questione, cioè dedurne il grado di polimerizzazione.

Precisiamo tutto ciò con formule, supponendo anzitutto che sia conosciuta con un certo grado di sicurezza la valenza dell'ione, ma non ne sia noto il peso molecolare e perciò l'equivalente elettrochimico. Il caso è meno paradossale di quanto apparisce a prima vista: considerando infatti un acido debole e polimerizzato, in grado non precisato, come sarebbe l'acido metafosforico, molibdico, poliaspartico, potrà presupporsi, almeno in via preliminare e come ipotesi di lavoro, che nelle soluzioni più concentrate, per analogia con quanto si è osservato per gli acidi organici polibasici, sia dissociato un solo ione idrogeno, o al più due (come, nel caso dell'ac. molibdico, appare più probabile). Per fissare le idee, ammetteremo un ione solo. Se indichiamo allora con a il grado di polimerizzazione, e con e il peso equivalente minimo, quale può dedursi per via chimica, il peso molecolare dell'ione sarà $M = ae$, onde il raggio dell'ione secondo la (4) diviene

$$\varrho = \sqrt{\frac{3}{4\pi} \frac{ae}{SN}}$$

e questo valore sostituito nella (3) ci dà per la mobilità

$$l_a = \frac{F}{N . 6\pi\eta \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{ae}{SN}}} .$$

Con F si intende qui la forza da cui è sollecitato un gr. ione monovalente che si trovi in un campo elettrico della intensità di un Volta.cm^{-1} (se l'ione fosse 2—, o in generale v-valente occorrerebbe porre 2F o rispettivamente vF). Con ciò è definita la mobilità calcolata a priori: per quanto concerne quella sperimentale, essa è data, secondo la (2), in funzione della mobilità l_c del catione (qui, idrogeno) e del numero di trasporto anodico mediante la formula

$$l_a = l_c \frac{n}{1 - n} ,$$

ma il valore di questo ultimo dipende dal valore assegnato all'equivalente elettrochimico, che qui, supponendo trattarsi di un ione monovalente, coincide col peso molecolare ea, cioè dipende, in ultima analisi, dal valore del

grado di polimerizzazione a, secondo la formula (che risulta direttamente dalla (1))

$$n = \frac{g}{Qa\varepsilon} .$$

Questo valore sostituito nella equazione precedente dà

$$l_a = l_c \frac{g}{Qa\varepsilon - g}$$

e uguagliando le due espressioni di l_a si ha infine

$$\frac{F}{N \,.\, 6\pi\eta \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{a\varepsilon}{SN}}} = l_c \frac{g}{Qa\varepsilon - g} ,$$

da cui può ricavarsi a. Se infatti scriviamo, per semplificare,

$$\frac{F}{N \,.\, 6\pi\eta \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon}{SN}}} = D \;,\; l_c g = L \;,\; Q\varepsilon = G$$

abbiamo:

$$\frac{D}{a^{\frac{1}{3}}} = \frac{L}{G - a}$$

ovvero

$$GDa - Dg = La^{\frac{1}{3}}$$

equazione di terzo grado rispetto a $a^{\frac{1}{3}}$, da cui si ottiene a. E non è neppure necessario di eseguire la serie un po' lunga di calcoli che ogni equazione di terzo grado richiede: basta infatti tener presente che secondo la teoria molecolare a non può essere che un numero intero (e anzi, nel caso dell'acido molibdico, un numero pari), per vedere che possiamo limitarci a dare nella equazione numerica

$$GDa - Dg - La^{\frac{1}{3}} = b$$

successivamente ad a i valori $1 , 2 , \ldots , n$, per dedurne che quel valore di a che rende b O (o piuttosto, per tener conto dell' incertezza dovuta agli errori sperimentali, e alla semplificazione delle premesse, che dà per b il valore minimo in misura assoluta) rappresenta la soluzione fisica di questa equazione, cioè il grado di polimerizzazione cercato. In pratica poi il grado di sicurezza con cui potrà accertarsi a dipenderà oltre che dalla precisione della determinazione sperimentale di n, dalla approssimazione con cui si verificano le altre premesse: esistenza quasi esclusiva di ioni mono-o biva-

lenti, coincidenza del volume dell'ione con quello calcolato, che di necessità si basa sempre su considerazioni un po' elastiche, ecc. Ma non è inutile notare che, in circostanze favorevoli, quando cioè intorno a una data concentrazione esistano in misura preponderante ioni di una sola valenza v, e in un'altra diversa, ma ancora accessibile alle misure sperimentali, di valenza v_1, le formule precedenti dànno il modo di riconoscere anche queste valenze. Infatti nel primo caso le formule precedenti divengono, come è facile riconoscere,

$$n = \frac{gv}{Qa\varepsilon} \quad , \quad l_a = l_c \frac{gv}{Qa\varepsilon - gv} \quad , \quad l_a = \frac{Fv}{N \, . \, 6\pi\eta \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{a\varepsilon}{SN}}} \, ,$$

e analoghe espressioni si avrebbero per gli anioni di valenza v_1, e dall'insieme di queste formule, utilizzando ovvie relazioni stechiometriche fra v, v_1, a, sarà possibile dedurre i valori di tutti e tre, con procedimenti algebrici analoghi a quello sopra riportato e che è inutile stare a svolgere per esteso, perchè non presentano difficoltà generali, e nei singoli casi sono ancora suscettibili di ulteriori semplificazioni.

Piuttosto, merita di esser considerato l'altro caso limite, in cui l'equivalente elettrochimico e dell'anione sia noto, ma non se ne conosca la valenza a, o se vuolsi il peso molecolare. Tale sarebbe il caso per un sale alcalino di un acido polimerizzato, dove per lo più si ritiene che tutti gli atomi metallici si dissocino contemporaneamente. In questo caso la formula di Stokes-Einstein diviene

$$l_a = \frac{aF}{N \, . \, 6\pi\eta \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{ae}{SN}}} \, ,$$

poichè qui il peso molecolare è $M = ae$, mentre il fattore a si trova anche al numeratore perchè qui la valenza elettrochimica coincide con quella chimica, cioè col grado di polimerizzazione. Per la stessa ragione il numero di trasporto è qui dato direttamente dalla (1) senza bisogno di precisare a, e da essa deduciamo

$$l_a = l_e \frac{n}{1 - n}$$

e infine

$$l_e \frac{n}{1 - n} = \frac{aF}{N \, . \, 6\pi\eta \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{ae}{SN}}} \, .$$

La formula è del tipo $A = B a^{\frac{2}{3}}$, ove A, B sono grandezze numeriche, onde facilmente può ricavarsene a, con maggiore o minor precisione, al solito, a seconda delle circostanze.

Le considerazioni qui esposte potranno trovare applicazione specialmente nel caso di acidi deboli e fortemente polimerizzati, cioè a peso molecolare assai elevato, anche se dovesse esser tale da impartire all'ione il carattere colloide [1] che nel caso attuale, nonchè una difficoltà, deve anzi costituire un vantaggio, poichè l'applicazione della formula di Stokes diventa tanto più legittima e meno soggetta a obiezioni, quanto maggiori sono le dimensioni della particella sospesa nel liquido. Ciò soprattutto per quanto concerne il primo caso, di ioni monovalenti o almeno a valenza bassa, mentre nel caso di ioni polivalenti si può fino da ora prevedere che le relazioni saranno meno semplici di quanto è sopra accennato, e massime là dove il peso molecolare non è molto alto. Infatti già da tempo il Wegscheider [2] ha fatto osservare che nel caso degli acidi organici la mobilità degli ioni n-valenti non è superiore di n volte a quella degli ioni monovalenti di ugual numero di atomi, ma di molto meno, quasi che coll'entrata di nuove cariche si aumenti il volume dell'ione (forse, come suppone il Wegscheider, per ripulsione elettrostatica fra gli atomi a cui sono uniti i nuovi elettroni). Ad ogni modo, un paragone fra i valori dati dalla esperienza e quelli previsti dalla formula di Stokes-Einstein non sarà privo di interesse.

Alcune applicazioni di questi concetti a casi determinati saranno rese note in seguito.

Mineralogia. — *Baddeleyite e pirrite del Monte Somma* [3]. Nota preliminare di Ferruccio Zambonini, presentata dal Socio G. Struever.

In un blocco di sanidinite particolarmente ricca in zircone ed interessante per la presenza di bei cristallini di ortite, ho recentemente rinvenuto due minerali, notevoli per la loro composizione e la loro rarità, la baddeleyite e la pirrite, finora non osservati nè al Monte Somma, nè al Vesuvio, e nemmeno, anzi, in altre località italiane [4]. Nella presente Nota preliminare darò un cenno brevissimo di questi due minerali, allo scopo di pren-

[1] *Sopra la esistenza di ioni colloidi*, vedasi Biltz, Z. f. phys. Chem., 73, 1910, 481-512.

[2] Monatsh., 23, 1902, 610.

[3] Lavoro eseguito nell'Istituto di mineralogia della R. Università di Palermo.

[4] La pirrite dell'Elba fu riconosciuta per microlite dal Corsi.

dere data del loro ritrovamento. La descrizione completa verrà pubblicata in una Appendice alla mia *Mineralogia vesuviana.*

Tanto la baddeleyite, che la pirrite, sono state rinvenute in piccoli cristalli impiantati sul sanidino di alcune geodi del blocco ricordato, e rappresentano le formazioni più recenti.

La baddeleyite si presenta sotto forma di cristallini isolati o riniti in fascetti, costantemente allungati secondo l'asse *c* e tabularissimi secondo il pinacoide {100}. Le forme osservate sono le seguenti: *a* {100}, *c* {001}, *m* {110}, *q* {011}, *r* {$\bar{1}$01}, delle quali le prime quattro sono sempre presenti, mentre l'ultima è rara. Frequentissimi sono i geminati di contatto secondo la legge: asse di geminazione la normale a {100}: non rari anche sono i geminati nei quali l'asse di geminazione è normale ad una faccia di {110}. La baddeleyite vesuviana permette misure assai precise e concordantissime, tanto che mi riservo di calcolare delle nuove costanti per il minerale: nella tabella che segue ho riunito alcuni pochi degli angoli misurati, confrontati con quelli dedotti dalle costanti che Hussak ha calcolato per la baddeleyite del Brasile.

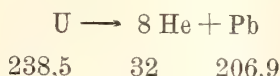
Spigoli misurati	Media delle misure	Calc.
(100):(110)	44°15′	44°17′½
(110):(1$\bar{1}$0)	88 31	88 35
(001):(100)	80 52	81 14½
($\bar{1}$00):($\bar{1}$01)	70 3	69 41
(001):(021)	45 4¼	45 18½
(100):(021)	83 22	83 51

La baddeleyite vesuviana presenta sfaldatura secondo {001}, {010} e {110}. Alcuni cristallini sono quasi incolori; altri di colore verde assai scuro: i più comuni sono di colore verdolino chiaro. Per le proprietà ottiche ed i caratteri chimici si ha accordo con la baddeleyite del Brasile. Microchimicamente ho accertato la presenza del zirconio nel minerale vesuviano.

La pirrite si presenta in piccolissimi cristallini ottaedrici, isolati o riuniti in gruppetti, perfettamente isotropi, di colore bruno-rossiccio per riflessione, giallo-arancio scuro per trasparenza. Le proprietà fisiche e chimiche combinano perfettamente con quelle della pirrite delle sanidiniti di San Miguel e del lago di Laach.

Mineralogia. — *Sull'applicazione del tenore in uranio e piombo di alcuni minerali alla determinazione dell'età delle rocce che li contengono.* Nota di FERRUCCIO ZAMBONINI, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Come è noto, nel 1907, B. B. Boltwood [1], da numerose analisi di minerali uraniferi, esaminate sotto il punto di vista delle quantità relative di uranio, piombo ed elio, fu condotto a concludere che nei minerali primarî non alterati, di una stessa formazione, il contenuto in piombo è proporzionale a quello in uranio, e cresce, inoltre, per giacimenti diversi, con l'età dei giacimenti stessi. Il Boltwood emise, in base a ciò, l'ipotesi che il piombo rappresenti il prodotto finale della disintegrazione atomica dell'uranio, giusta la relazione

$$\underset{238,5}{U} \longrightarrow \underset{32}{8\,He} + \underset{206,9}{Pb}$$

Per mezzo di Boltwood si veniva, così, in possesso di un metodo, sensibile e semplice, atto a determinare l'età delle formazioni geologiche, età che si poteva considerare come affatto sconosciuta, perchè i numerosi calcoli di varî fisici illustri, poggiati su ipotesi più o meno plausibili, hanno portato a risultati oscillanti entro limiti così estesi, per quel che riguarda l'età in anni delle più antiche rocce della crosta solida della terra, da non poter certo meritare una soverchia fiducia.

Nella via aperta da Boltwood si pose l'on. R. I. Strutt [2], il quale, avendo trovato che la quantità di elio che si forma in un anno da un grammo di uranio corrisponde a $1,88 \times 10^{-11}$ grammi, e che, quindi, quella di piombo era rappresentata da $1,22 \times 10^{-10}$ grammi, potè calcolare, ammettendo che questa produzione annuale resti costante, che un grammo-molecola di piombo prenderà il posto di un grammo-molecola di uranio in 8200 anni. Per i casi nei quali la quantità di uranio è considerevole rispetto a quella del piombo formatasi, Strutt stabilì la formula seguente, la quale esprime in anni l'età del minerale nel quale è avvenuta la disintegrazione:

$$\frac{Pb}{U} \cdot 8{,}200 \times 10^{6}$$

Pb e U rappresentano le quantità percentuali odierne dei due elementi.

[1] Amer. Journ. of Sc., 1907, pag. 77.

[2] Proceedings of the Royal Society A, 1910, LXXXIV, 388.

In base alla formula surriferita, lo stesso Strutt ed anche altri hanno calcolato l'età di varî minerali, senza, tuttavia, seguire un concetto direttivo cronologico, dal punto di vista geologico. È, forse, per la saltuarietà stessa delle determinazioni, in taluni casi prive di qualunque indicazione sicura intorno alla età geologica dei giacimenti, che le conclusioni che ne sono state tratte sull'età in anni di certi minerali, e delle rocce delle quali essi sono costituenti primarî, non hanno soverchiamente richiamato l'attenzione, e non sono state sottoposte ad indagine critica da parte dei mineralisti, per i quali non può essere certo priva di interesse la conoscenza dell'età assoluta dei minerali soggetti alle loro indagini.

La questione è stata negli ultimi mesi ripresa da un allievo dello Strutt, A. Holmes [1], il quale appunto si è dedicato al necessario coordinamento cronologico delle determinazioni eseguite da Boltwood, alle quali egli ne ha aggiunta una bella serie, riferentesi ai minerali dei filoni di pegmatite sienitica del bacino di Kristiania, meravigliosamente illustrati da W. C. Brögger [2]. Holmes ha spinto così innanzi i suoi studî, da giungere a stabilire, in base al rapporto Pb/U, una vera e propria scala geologica, che val la pena di riprodurre integralmente:

Periodo geologico	Pb/U	Milioni di anni
Carbonifero	0,041	340
Devoniano	0,045	370
Pre-carbonifero	0,050	410
Siluriano o ordoviciano . . .	0,053	430
Pre-cambriano:		
a) Svezia	0,125	1025
	0,155	1270
b) Stati Uniti	0,160	1310
	0,175	1435
c) Ceylon	0,20	1640

La pubblicazione di questa scala geologica, che dovrebbe poter servire, secondo il suo autore, ad aiutare i geologi nelle difficoltà che tanto spesso incontrano, mi ha deciso a non tardare oltre a rendere di pubblica ragione alcune osservazioni da me eseguite già da varî anni, sul materiale sperimentale esistente, le quali mostrano come, almeno con le nostre cognizioni attuali, il metodo di Boltwood e Strutt non possa in alcun modo servire a calcolare l'età assoluta delle rocce della terra e, almeno in molti casi, nemmeno quella relativa.

Ed invero, perchè si possa applicare la formula di Strutt, è necessario che il rapporto Pb/U sia costante per tutti i minerali di una data forma-

(1) Proceedings of the Royal Society A, 1911, LXXXV, 248.

(2) Zeitschr. für Kryst. und Min., 1890, XVI.

zione. Questa considerazione non è certo sfuggita a Holmes, il quale, appunto, assume che questa costanza esista, basandosi principalmente sulle sue proprie determinazioni eseguite sui minerali dei filoni di pegmatite sienitica del bacino di Kristiania. Ora, queste stesse determinazioni di Holmes rappresentano una costanza assai relativa, poichè il rapporto Pb/U oscilla tra 0,041 e 0,068, mentre per due minerali, la nefelina ed il feldspato, sale a 0,400 e 0,500 rispettivamente, tanto che Holmes è costretto ad invocare una possibile influenza del piombo originariamente presente nel magma. Anche non dando alcun peso ai valori così anomali, rispetto agli altri, del rapporto Pb/U per la nefelina ed il feldspato, sta di fatto che i valori estremi ottenuti per gli altri minerali, e che a prima giunta sembrano sufficientemente concordanti, in realtà diversificano tanto, da condurre a due età estreme assai differenti per quei filoni norvegesi. Ed infatti, partendo dal rapporto Pb/U = 0,041 si ottiene una età di 336 milioni di anni: in base all'altro valore 0,068, i milioni di anni diventano 558 [1]. Il che vuol dire che, seguendo la scala geologica di Holmes, i filoni di pegmatite sienitica del bacino di Kristiania appartengono, secondo il primo valore, al carbonifero; secondo l'altro, invece, sarebbero di 128 milioni di anni più antichi del siluriano. È vero che Holmes ovvia all'inconveniente prendendo la media dei valori da lui ottenuti: ma è evidente che le medie possono farsi soltanto tra misure omogenee, e non tra quelle che differiscono della bellezza di 222 milioni di anni! A tutto ciò è da aggiungere che Holmes non si è occupato che di un numero relativamente piccolo di minerali dei filoni di pegmatite sienitica del bacino di Kristiania: se egli ne avesse studiato degli altri, avrebbe trovato, senza dubbio, delle età ancora più oscillanti per quei filoni. Così, per esempio, la polimignite contiene, secondo l'analisi di Blomstrand, 0,39 °/₀ di ossido di piombo, ma punto uranio, o, al più, una quantità piccolissima, sfuggita ad un chimico specialista del valore di Blomstrand: l'età di quel minerale risulterebbe, perciò, straordinariamente antica.

Secondo Holmes, il bacino di Kristiania è particolarmente adatto per accertare l'applicabilità del metodo di Boltwood e di Strutt alla determinazione precisa dell'età delle formazioni geologiche: può già dedursi senz'altro il grado di attendibilità dei milioni di anni calcolati in base al rapporto Pb/U. Tuttavia lo studio delle analisi esistenti di un certo numero di minerali assai importanti dei filoni di pegmatite granitica della Norvegia meridionale, ci mostra in modo ben più evidente che i milioni di anni dedotti dalla formula di Strutt non meritano alcuna fiducia.

I filoni di pegmatite granitica della Norvegia meridionale presentano come minerali accessorî primarii numerosi ed importanti niobati (e tantalati) e titanoniobati (e tantalati) che contengono quantità spesso discretamente

[1] In tutti i calcoli di milioni di anni si danno le cifre arrotondate.

notevoli di uranio ed anche di piombo, dimodochè questi elementi possono determinarsi con precisione: non solo, ma anche i piccoli ed inevitabili errori analitici vengono ad influire in modo non troppo grave sul rapporto Pb/U. Sotto questo punto di vista, i minerali in questione sono assai più adatti, per lo studio della costanza del rapporto Pb/U in una data formazione geologica, dei minerali dei filoni delle pegmatiti sienitiche, esaminati da Holmes, e nei quali il tenore in piombo oscilla tra 0,0003 e 0,0570 %. Inoltre, i minerali dei filoni di pegmatite granitica sono stati analizzati con cura grandissima dall'illustre chimico C. Blomstrand, il quale ha posto attenzione particolare alla determinazione degli elementi presenti in tenue quantità, e specialmente del piombo. Le analisi di Blomstrand, di recente pubblicate da Brögger [1], si riferiscono ai minerali seguenti: Fergusonite di Berg, euxenite di Alve, Blomstrandina di Hitterö e di Arendal, Samarskite di Oedegårdssletten e di Aslaktaket, ittrotantalite di Hattevick. Nell'analisi della ittrotantalite di Berg (?) il piombo risulterebbe assente: ma nel dubbio che sia sfuggito al Blomstrand o non sia stato dosato, di quell'analisi non si terrà alcun conto. Altre analisi utilizzabili sono quella dell'euxenite di Eitland, dovuta a Prandtl [2], l'altra dell'euxenite (?) di Arendal, eseguita da Hofmann e Prandtl [3], nonchè quella del nuovo minerale risörite di Risör, che è opera di O. Hauser [4]. Lo stesso Hauser [5], insieme con F. Wirth, ha fatto conoscere un'analisi utilizzabile dell'euxenite di Eitland e del policrasio di Saetersdal. Considerando, per ora, questo solo gruppo di analisi, che si riferiscono a minerali abbastanza affini, si ottiene il seguente risultato:

Minerale	Località	Analista	Pb/U	$UO_2 + UO_3$ %	Milioni di anni
Euxenite	Eitland	W. Prandtl	0,005	12,66	41
Blomstrandina . .	Hitterö	C. Blomstrand	0,016	4,01	131
Samarskite. . . .	Oedegårdssletten	»	0,050	16,44	410
Samarskite. . . .	Aslaktaket	»	0,065	15,20	533
Ittrotantalite . . .	Hattevik	»	0,071	4,98	582
Euxenite	Eitland	O. Hauser et F. Wirth	0,080	5,64	656
Policrasio	Saetersdal	»	0,089	5,49	730
Euxenite	Alve	C. Blomstrand	0,114	5,83	935
Blomstrandina . .	Arendal	»	0,165	5,35	1353
Euxenite	Arendal	K. H. Hofmann e W. Prandtl	0,268	4,37	2198
Fergusonite . . .	Berg	C. Blomstrand	0,322	4,68	2640
Risörite.	Risör	O. Hauser	2,11 [6]	0,10	17302

[1] *Die Mineralien der südnorwegischen Granitpegmatitgange. I. Niobate, Tantalate, Titanate und Titanoniobate.* Kristiania, 1906.
[2] *Ueber einige neue Bestandteile des Euxenits.* Inaug. Diss. München, 1901, pag. 14.
[3] Berliner Berichte, 1901, XXXIV, 1064.
[4] Zeitschr. für anorg. Chemie, 1908, LX, 230.
[5] Berliner Berichte, 1909, XXXXII, 4443.
[6] Nella risörite l'ossido di piombo (0,20 %) è in quantità doppia del biossido di uranio (0,10 %).

Uno sguardo a questa tabella basta per dimostrare senz'altro come dal rapporto Pb/U dei minerali indicati sia impossibile trarre una qualsiasi deduzione plausibile sulla loro età. A seconda che si considera l'una o l'altra analisi, i filoni di pegmatite granitica della Norvegia meridionale possono ritenersi o relativamente recentissimi ovvero appartenenti all'antichità più estrema. Come si vede, ce n'è per tutti i gusti e per tutte le teorie.

Nè si giunge a risultati più confortanti se si prendono in esame le analisi di un minerale abbastanza frequente nei ricordati filoni, l'uraninite, e che, quantunque permetta una suddivisione in diverse varietà, pure, per quel che riguarda la percentuale dell'uranio e del piombo, presenta una variabilità assai minore di quella che si osserva, invece, nei minerali sopra elencati. Anche queste uraniniti sono state analizzate da chimici valorosi, come Hillebrand, Blomstrand, Lindström, ecc. Dalle analisi di questi studiosi si deducono i valori seguenti:

Località	Analista	Pb/U	$UO_3 + UO_2$ %	Milioni di anni
Ånneröd (Bröggerite) . .	C. Blomstrand	0,114	80,07	935
» » . .	F. W. Hillebrand	0,127	76,76	1041
Huggenäskilen	»	0,129	78,92	1058
Skraatorp	»	0,134	75,88	1099
Elvestad	»	0,142	76,10	1164
Arendal (Cleveite) . . .	»	0,166	69,72	1361
» (Cleveite) . . .	»	0,175	70,98	1435
» (Cleveite) . . .	G. Lindström	0,187	65,93	1533

Sicchè, anche considerando un solo minerale eccezionalmente favorevole, si ha una incertezza di ben 600 milioni di anni!

Nè deve credersi che questi risultati così paradossali, ai quali conduce lo studio della composizione di alcuni minerali dei filoni di pegmatite granitica della Norvegia meridionale, sieno isolati ed eccezionali: precisamente lo stesso accade in molte altre località. Così, Boltwood, per i minerali del noto giacimento di gadolinite nella Contea di Llano (Texas) ha fissato il rapporto Pb/U in 0,160. E valori effettivamente prossimi a questo si ottengono dalle analisi di alcuni dei minerali di quel giacimento. Ma se, oltre alla Nivenite ed alla Mackintoshite, noi teniamo conto anche della Fergusonite e della ittrialite, noi otteniamo i risultati che seguono:

Minerale	Analista	Pb/U	$UO_2 + UO_3$ %	Milioni di anni
Nivenite	Mackintosh	0,167	66,64	1369
Mackintoshite	Hillebrand	0,182	22,13	1492
Ittrialite	»	0,514	1,64	4215
Fergusonite	Mackintosh	0,520	3,93	4264

Anche qui la variabilità nei valori esprimenti l'età dei giacimenti è addirittura enorme, poichè i valori estremi distano di circa due miliardi e novecento milioni di anni, il che toglie, naturalmente, ogni serietà ai risultati del calcolo. Notevole è il fatto che i quattro minerali della Contea di Llanos, dal punto di vista del rapporto Pb/U si possono riunire in due gruppi nettamente distinti: su questo torneremo fra poco.

Molto interessante, sotto il punto di vista della incostanza del rapporto Pb/U anche in uno stesso minerale di una data località, è la torianite di Ceylon. Di questo minerale sono state eseguite varie analisi, riferite da Hintze nel suo *Handbuch der Mineralogie* (I, 1670): aggiungendo alle più importanti di esse quella assai completa di E. H. Büchner [1], si ha quanto segue:

Analista	Pb/U	$UO_3 + UO_2$ %	Milioni di anni
Dunstan e Monat Jones VIII [2] .	0,086	29,20	705
Blake III	0,187	15,10	1533
E. H. Büchner	0,202	13,12	1656
Blake I.	0,212	11,19	1738
» II	0,245	12,33	2009

Benchè la torianite di Ceylon provenga tutta dalla formazione granitica di quell'isola, pure il rapporto Pb/U varia entro limiti assai estesi.

Da tutti gli esempî riferiti risulta chiara la impossibilità di adoperare utilmente, almeno nello stato attuale delle nostre cognizioni e dei nostri mezzi, la formula di Strutt per la determinazione dell'età dei minerali e delle rocce, delle quali essi sono costituenti primitivi.

Le cause dei risultati tanto variabili ottenuti con la formula di Strutt, sono di varia natura: alcune dipendono dalla formula stessa, altre dal materiale adoperato, altre, infine, dall'essenza stessa del metodo.

La formula di Strutt richiede, per condurre a risultati esatti, una determinazione così precisa del rapporto Pb/U quale i nostri metodi analitici non possono certo consentirci. Ed invero, il rapporto Pb/U viene moltiplicato, allo scopo di ottenere il numero di anni, per 8200 milioni, il che significa che l'errore di una unità nella terza cifra decimale di Pb/U produce una incertezza di 8200 anni, e l'errore di una unità nella seconda cifra decimale porta l'incertezza a 82 milioni, ossia, secondo la scala di Holmes, non ci permette più di distinguere il siluriano dal carbonifero. Nè, almeno per le

(1) Chemical News, 1906, XCIV, 233.

(2) Il numero si riferisce alla tabella delle analisi di torianite, data da Hintze.

analisi eseguite con quantità non troppo grande di minerale, noi possiamo considerare eccessivo l'errore di una unità nella seconda decimale, la quale al contrario, come è ben noto, non ci serve, nei casi più favorevoli, che ad assicurarci della precisione della prima. Una esattezza maggiore può ottenersi soltanto adoperando quantità cospicue di sostanza, come ha fatto, per esempio, Holmes; ma allora si incappa nell'altra gravissima difficoltà di avere materiale del tutto puro; se la purezza non è assoluta, o non viene, per lo meno, rigorosamente fissata, con le indagini microscopiche e chimiche, la natura e la composizione delle sostanze incluse nel minerale in esame, la precisione nella determinazione del rapporto Pb/U diviene puramente illusoria [1].

Ancor più gravi sono le considerazioni che si riferiscono alla natura della maggior parte dei minerali studiati finora per stabilire l'età delle rocce eruttive antiche. Perchè l'età risulti esatta, bisogna ricorrere a minerali che sieno costituenti primarî di quelle rocce e che, dall'epoca della loro formazione fino ai giorni nostri, non abbiano subìto, nella loro composizione, altre modificazioni che quelle dipendenti dalle disintegrazioni atomiche. Ora, per la gran maggioranza dei minerali finora esaminati delle rocce eruttive antiche, questa seconda e fondamentale condizione non è verificata affatto. Quasi tutti quei minerali, infatti, hanno subìto, dopo la loro formazione, un profondo cambiamento di stato: sono diventati, cioè, amorfi; hanno assai spesso perduto ogni traccia della loro primitiva forma cristallina, e, mentre in origine erano con tutta probabilità completamente o quasi anidri, oggi contengono quantità considerevoli di acqua. I minerali che hanno subìto questa trasformazione, detta metamittica, non rappresentano, perciò, che delle pseudomorfosi dei composti primitivi, nelle quali la composizione originaria è di solito più o meno modificata, anche a prescindere dall'acqua. Proprio a questi minerali metamittici appartengono quelli relativamente più ricchi in uranio [2], e dai quali, perciò, sarebbe lecito sperare una più esatta applicazione della formula di Strutt. Quanto ai minerali non metamittici che ad essi si accompagnano, e che sono, per lo più, poverissimi in uranio, è assai probabile che questo elemento sia dovuto per l'appunto ad inclusioni di minerali metamittici. Non bisogna, infatti, dimenticare che i minerali non sono quasi mai puri, e che Doelter [3], per esempio, ha dimostrato che la maggior parte degli zirconi puri non sono radioattivi, e che la radioattività, all'infuori di

[1] Così, per esempio, per i minerali studiati da Holmes non è da dimenticare che la galena si rinviene, benchè non frequentemente, nei filoni di pegmatite sienitica della Norvegia meridionale.

[2] Dei 14 minerali dai quali Holmes ha calcolato l'età dei filoni di sienite pegmatitica del bacino di Kristiania, per lo meno otto avevano subìto la trasformazione metamittica.

[3] Tschermak's min. petr. Mitth., 1910, XXIX, 258.

talune rare eccezioni, è presentata soltanto da quegli zirconi che presentano impurezze.

E veniamo, infine, ad una obbiezione che tocca l'essenza stessa del metodo di Boltwood e Strutt. Questo metodo si fonda, evidentemente, sulla ipotesi che il piombo contenuto nei minerali uraniferi sia dovuto esclusivamente alla disintegrazione dell'uranio. In questo caso, è chiaro che il rapporto Pb/U per i minerali di una stessa formazione deve essere indipendente dalla quantità dell'uranio. Ora, Holmes ha accertato che nei minerali dei filoni di pegmatite sienitica del bacino di Kristiania il rapporto Pb/U cresce, all'infuori di alcune eccezioni, al diminuire della percentuale dell'uranio. Questo fatto, che dimostra, e in modo da non ammettere replica, come il piombo non sia tutto dovuto alla disintegrazione dell'uranio, è generale, come risulta dalla semplice ispezione delle tabelle riportate nelle pagine precedenti. Esse mostrano tutte che nei minerali di una stessa formazione il rapporto Pb/U ha, *in complesso*, i suoi valori più bassi nei minerali più ricchi in uranio, senza, però, che esista una relazione semplice e generale tra il contenuto in U ed i valori di Pb/U: le eccezioni assai notevoli al carattere complessivo del fenomeno ne dimostrano maggiormente la irregolarità. Ad ogni modo, queste constatazioni, che dimostrano la indubbia influenza esercitata dal piombo libero nel magma, intaccano fortemente la base stessa del metodo di Boltwood e di Strutt, col quale, quindi, non si può certo sperare di poter calcolare l'età dei minerali e delle rocce del nostro pianeta.

Mineralogia. — *Forme nuove del berillo elbano.* Nota di Federico Millosevich, presentata dal Socio G. Struever.

Nel riordinare, per farne il catalogo descrittivo completo, le ricchissime collezioni Elbane del Museo di Firenze, ho dovuto esaminare ad uno ad uno i numerosi esemplari di berillo provenienti dalle collezioni antiche, dalla collezione Foresi, dalla collezione Roster e da acquisti varî. In tal modo mi fu dato di osservare delle forme di questo minerale non ancora descritte ed altre che sono da ritenersi nuove per la località, cosicchè credo opportuno accennare in questo scritto ai risultati più importanti delle mie ricerche.

E descrivo senz'altro brevemente quei pochi cristalli, che presentano forme nuove per la specie o per la località:

Cristallo n. 1. — Num. 414 della collezione Roster, num. $\frac{3365}{344}$E del mio nuovo Catalogo Elbano. Località: Grotta d'Oggi, S. Piero.

Cristallo incoloro, limpido, lucente, accompagnato da cristalli di quarzo e di ortoclasio sul granito tormalinifero.

Combinazione osservata:

$\{10\bar{1}0\}$ $\{10\bar{1}1\}$ $\{0001\}$ $\{11\bar{2}1\}$ $\{32\bar{5}5\}$** $\{81\bar{9}1\}$** (fig. 1).

Le forme asteriscate sono nuove per il berillo.

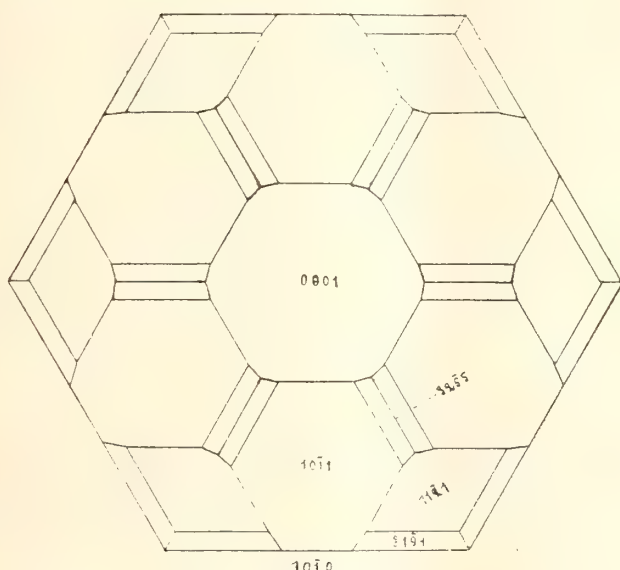



Fig. 1.

L'abito del cristallo è prismatico. La piramide di primo ordine e la base hanno sviluppo presso a poco uguale.

La nuova bipiramide dodecagona $\{32\bar{5}5\}$ presenta facce piccole, ma lucenti, che si sostituiscono due a due a ciascuna faccia della bipiramide esagona $\{11\bar{2}2\}$, forma frequente nel berillo, che qui invece manca del tutto.

Due facce contigue di $\{32\bar{5}5\}$ sono in zona fra $(10\bar{1}1)$ e $(01\bar{1}1)$.

$(10\bar{1}1):(32\bar{5}5)$ = media di 6 misure 11° 20′ calcolato (1) 11° 30′
$(32\bar{5}5):(23\bar{5}5)$ = media di 3 misure 6° 10′ calcolato 5° 54′

La nuova bipiramide dodecagona $\{81\bar{9}1\}$ si presenta con due faccettine piane e con buon riflesso. Essa, come tante altre bipiramidi dodecagone del berillo, e fra esse le più comuni, cioè $\{31\bar{4}1\}$ e $\{21\bar{3}1\}$, presenta le sue facce in zona fra quelle del prisma e quelle della bipiramide $\{11\bar{2}1\}$. La misura che servì a determinarla è la seguente:

$(10\bar{1}0):(81\bar{9}1)$ = media di 2 misure 12° 44′ ½; calcolato 12° 51′ ½

Cristallo n. 2. — Num. 415 della collezione Roster, num. $\frac{3370}{344}$E del mio nuovo Catalogo Elbano. Località: Le Fate, S. Piero.

(1) c = 0,49886 (Kokscharow).

Cristallo limpido, incoloro, con albite sul granito tormalinifero.

Combinazione osservata:

$\{10\bar{1}0\}$ $\{10\bar{1}1\}$ $\{0001\}$ $\{11\bar{2}1\}$ $\{5.5.\overline{10}.7\}$* $\{31\bar{4}1\}$ $\{54\bar{9}9\}$** (fig. 2).

La forma $\{5.5.\overline{10}.7\}$ è nuova per l'Elba; la forma $\{54\bar{9}9\}$ è nuova per la specie.

Anche in questo cristallo le forme predominanti sono il prisma, la piramide fondamentale e la base.

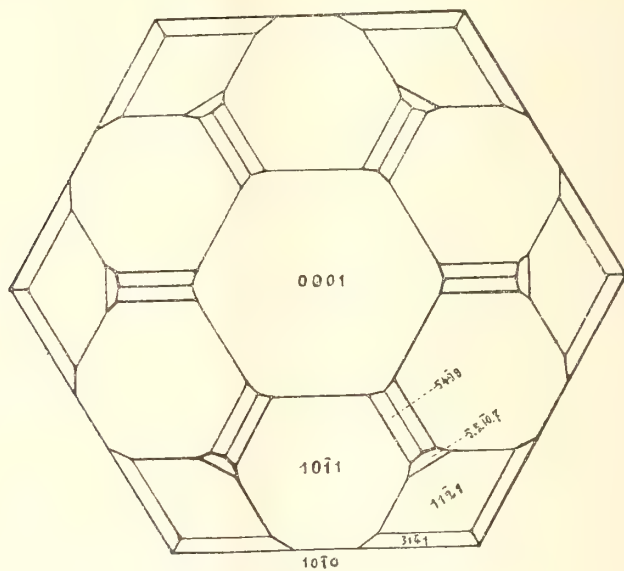



Fig. 2.

Come nel cristallo precedente, due piccole, ma lucenti e perfette faccettine di bipiramide dodecagona sostituiscono ciascuna delle facce della bipiramide esagona $\{11\bar{2}2\}$. In questo caso però si tratta di una piramide dodecagona di simbolo diverso, cioè la $\{54\bar{9}9\}$, pur essa nuova per la specie. Due facce contigue di essa sono in zona fra $(10\bar{1}1)$ e $(01\bar{1}1)$, e gli angoli che esse formano con queste e fra di loro, sono i seguenti:

$(10\bar{1}1):(54\bar{9}9)$ = media di 4 misure 12° 53′ calcolato 12° 49′
$(54\bar{9}9):(45\bar{9}9)$ = media di 2 misure 3° 7′ calcolato 3° 16′

La forma $\{5.5.\overline{10}.7\}$, nuova per l'Elba, si determina dalle seguenti misure eseguite sulle due sole faccettine piccole, ma abbastanza lucenti, che essa presenta:

$(11\bar{2}1):(5.5.\overline{10}.7)$ = media di 2 misure 9° 32′ calcolato 9° 27 ½

Tale forma fu trovata da Des Cloizeaux [1] nei cristalli di acquamarina del Brasile, e da Becker [2] nei cristalli del granito di Striegau (Slesia).

Cristallo n. 3. — Num. 1375 della collezione Roster, num. $\frac{3367}{344}$E del mio nuovo Catalogo Elbano. Località: Grotta d'Oggi, S. Piero.

Cristallo sciolto, limpido, incoloro.

Combinazione osservata:

$\{10\bar{1}0\}$ $\{10\bar{1}1\}$ $\{0001\}$ $\{11\bar{2}1\}$ $\{54\bar{9}9\}$**

Le facce di $\{10\bar{1}1\}$ sono scabre e opache: tutte le altre lucentissime.

La nuova forma $\{54\bar{9}9\}$, osservata già nel cristallo num. 2, diede le seguenti misure:

$(54\bar{9}9):(45\bar{9}9)$ = media di 2 misure 3° 6′   calcolato 3° 16′

Cristallo n. 4. — Num. 1462 della collezione Roster, num. $\frac{3366}{334}$E del mio nuovo Catalogo Elbano. Località: Grotta d'Oggi, S. Piero.

Cristallo sciolto, limpido, incoloro, terminato alle due estremità.

Combinazione osservata:

$\{10\bar{1}0\}$ $\{10\bar{1}1\}$ $\{0001\}$ $\{11\bar{2}1\}$ $\{11\bar{2}2\}$ $\{1.0.\bar{1}.12\}$ $\{1.0.\bar{1}.14\}$*

L'abito è il più comune, con prevalenza del prisma e della bipiramide $\{10\bar{1}1\}$; tra le facce di questa e la base si trovano, tanto ad una estremità quanto all'altra, sottili faccettine di $\{1.0.\bar{1}.12\}$ o di $\{1.0.\bar{1}.14\}$, o anche di ambedue le forme.

$(0001):(1.0.\bar{1}.12)$ = media di 4 misure 2° 40′   calcolato 2° 45′
$(0001):(1.0.\bar{1}.14)$ = media di 5 misure 2° 17′   calcolato 2° 21′

La forma $\{1.0.\bar{1}.12\}$ fu già osservata nei cristalli Elbani da G. D'Achiardi [3], mentre la $\{1.0.\bar{1}.14\}$ è nuova per l'Elba. Essa è citata da Lacroix [4] per il berillo dei filoni stanniferi nel granito de La Villeder (Brétagne) e per il berillo di Chanteloube (Plateau Central).

Cristallo n. 5. — Num. 1053 della collezione Roster, num. $\frac{3368}{344}$E del mio catalogo Elbano. Località: Grotta d'Oggi, S. Piero.

Piccolo cristallo sciolto, limpido, incoloro, della combinazione $\{10\bar{1}0\}$ $\{10\bar{1}1\}$ $\{0001\}$ $\{10\bar{1}3\}$**.

(1) Des Cloizeaux, *Manuel de Minéralogie*, I, 1862, pag. 364.

(2) Becker E., *Brief. Mitth.* Zeit. d. Deut. Geol. Gesellschaft, *19*, 1867, 736.

(3) D'Achiardi Giovanni, *Forme cristalline del berillo Elbano.* Proc. verb. Soc. tosc. sc. nat., Pisa, 1904.

(4) Lacroix A., *Minéralogie de la France et de ses colonies*, tome II, 1896-97, pag. 8.

La bipiramide esagona $\{10\bar{1}3\}$ è nuova per il berillo.

Per ciò che riguarda l'abito cristallografico, si osservi che la base è poco estesa, mentre hanno maggior sviluppo le facce della piramide fondamentale.

Tutti i 6 spigoli che essa forma con la base sono troncati da faccettine abbastanza estese e lucenti, della nuova forma $\{10\bar{1}3\}$.

$$(0001):(10\bar{1}3) = \text{media di 6 misure } 11^\circ\, 0' \qquad \text{calcolato } 10^\circ\, 52'.$$

Cristallo n. 6. — Num. 1372 della collezione Roster, num. $\frac{3369}{344}$E del mio nuovo catalogo Elbano. Località: Grotta d'Oggi, S. Piero.

Bel cristallo sciolto, di color roseo.

Combinazione osservata:

$$\{10\bar{1}0\}\ \{10\bar{1}1\}\ \{0001\}\ \{11\bar{2}1\}\ \{1.1.\bar{2}.10\}^{**}?$$

Abito cristallografico comune.

La forma $\{1.1.\bar{2}.10\}$ si presenta con una sola faccia ben sviluppata, ma non perfettamente piana, di modo che fornisce non una sola immagine, ma parecchie vicine. Collimando un'immagine migliore assai delle altre ,si ha:

$$(0001):(1.1.\bar{2}.10) = 6^\circ\, 12'.$$

Collimando invece la parte centrale della fascia luminosa formata dalla serie di immagini sovrapposte, si ha:

$$(0001):(1.1.\bar{2}.10) = 5^\circ\, 20'.$$

Il valore teorico di tale angolo è $5^\circ\, 42'$.

Per l'incertezza delle misure e per presentarsi la forma nuova con una faccia soltanto, mi limito a darla solo come incerta.

Cristallo n. 7. — Num. 49 della collezione antica, num. $\frac{3389}{344}$E del mio nuovo catalogo Elbano. Località: S. Piero, senza maggiore specificazione.

Stupendo, perfettissimo cristallo sciolto, di color roseo.

Combinazione osservata:

$$\{10\bar{1}0\}\ \{10\bar{1}1\}\ \{0001\}\ \{11\bar{2}1\}\ \{11\bar{2}2\}\ \{44\bar{8}9\}^{**}.$$

Il cristallo è terminato alle due estremità. Ad una presenta, oltre alla base, le altre facce piramidali di corona; all'altra il solo piano basale.

Le piramidi $\{11\bar{2}2\}$ e $\{44\bar{8}9\}$ si presentano ciascuna con una sola faccia

contigue fra loro. La faccia della nuova forma è estesa e fornisce una buonissima misura, cioè:

$$(0001):(44\bar{8}9) = \text{misurato } 23^\circ\, 53' \qquad \text{calcolato } 23^\circ\, 55'.$$

Per questa ragione, ad onta che la nuova forma si presenti con una sola faccia, si può ritenerne l'esistenza come sicura.

Cristallo n. 8. — Num. 104 della collezione Foresi, num. $\frac{3454}{344}$E del mio nuovo catalogo Elbano. Località: S. Ilario, senza maggiore specificazione.

Il cristallo misurato, di color verde chiaro, era impiantato con un altro più piccolo sopra un grosso cristallo di tormalina nera.

Combinazione osservata:

$$\{10\bar{1}0\}\ \{0001\}\ \{11\bar{2}1\}\ \{33\bar{6}5\}^{**} \text{ (fig. 3).}$$

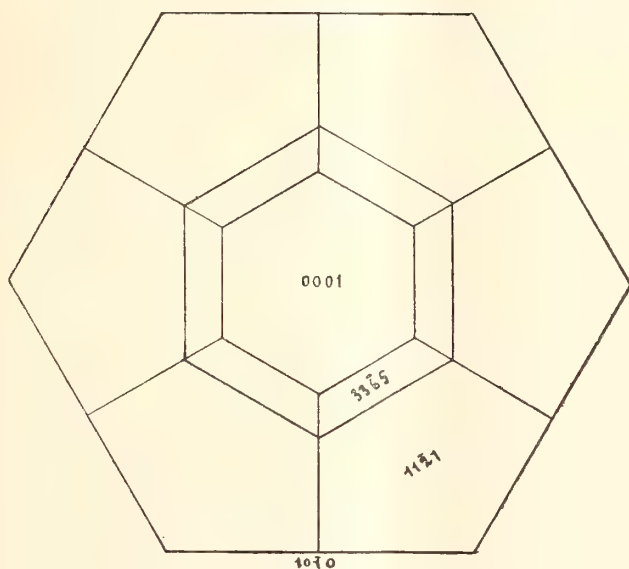



Fig. 3.

L'abito del cristallo è caratterizzato dall'assenza di piramidi di prim'ordine. Bene sviluppate, oltre quelle del prisma, le facce di $\{11\bar{2}1\}$ e la base.

Subordinata, ma con faccettine piane e lucenti la nuova forma $\{33\bar{6}5\}$, che fu determinata in base alle seguenti misure:

$$(0001):(33\bar{6}5) = \text{media di 4 misure } 30^\circ\, 59' \qquad \text{calcolato } 31^\circ\, 5'.$$

*
* *

In conclusione, all'elenco delle forme del berillo Elbano dato da G. D'Achiardi [1] si possono aggiungere, dopo l'esame delle collezioni Elbane di Firenze, le seguenti nuove per la località o per la specie:

bipiramidi di primo ordine

$\{10\bar{1}3\}$	nuova per la specie
$\{1.0.\bar{1}.14\}$	» » l'Elba

bipiramidi di secondo ordine

$\{5.5.\overline{10}.7\}$	nuova per l'Elba	
$\{33\bar{6}5\}$	» » la specie	
$\{44\bar{8}9\}$	» » » »	
$\{1.1.\bar{2}.10\}$	» » » »	(incerta)

bipiramidi dodecagone

$\{32\bar{5}5\}$	nuova per la specie
$\{54\bar{9}9\}$	» » » »
$\{81\bar{9}1\}$	» » » »

Idrologia. — *Di un criterio idrologico.* Nota di Gioacchino de Angelis d'Ossat, presentata dal Socio R. Pirotta.

Tanto nei trattati di Idrologia, quanto nei lavori speciali, per dimostrare che le acque di più pozzi o sorgenti — più o meno vicine e con dislivelli poco notevoli — appartengono al medesimo od a diversi veli acquiferi, si trae argomento dal grado idrotimetrico e, con maggiore cautela, dal residuo fisso e dall'analisi chimica: si giudica così unico o diverso il velo dall'identità o dalla differenza che presentano i saggi. A questo modo di ragionare si ricorre specialmente quando le temperature non intervengono ad eliminare i dubbi.

Riuscirebbe lunga, quanto inutile, l'enumerazione degli autori che usano una tal sorta di ragionamento.

Nello studio di alcuni gruppi di pozzi e di varie sorgive, a plurima emergenza, mi sembrò intravedere la fallacia del principio enunciato, od almeno la sua erronea generalizzazione incondizionata. Infatti mi occorse osservare pozzi che sicuramente — per ragioni necessarie di natura geologica ed idraulica — bevevano nello stesso complesso permeabile, per quanto litologicamente differenziato, i quali davano acque con notevoli caratteristiche

(1) loc. cit.

diverse. Similmente — e questa è ovvia osservazione — si conoscono sorgive minerali di identica origine e di comune percorso sotterraneo, le quali spicciano in più polle, separate solo presso l'emergenza, con profondissime differenze fisiche e chimiche.

Parvemi quindi che una dimostrazione lampante della fallacia di tal genere di argomentazione potesse recare frutti importanti non solo alla conoscenza della verità, ma più alla pratica; essendo un cattivo giudizio causa di errato procedere nella ricerca, nell'apprezzamento e nell'approvigionamento delle acque, sia potabili che irrigue.

Pervenni così al seguente esperimento.

Con tutte le cautele raccolsi parecchia acqua piovana, e di questa, in quantità uguali, feci pieni sino a due terzi quattro vasi, nei quali avevo messo, in pesi identici, le quattro rocce:

II. *Pozzolana nera* della Marranella, presso Roma.
III. *Sabbia* quarzosa.
IV. *Calcare* polverulento.
V. *Conglomerato* di Perugia, parte terrosa vagliata a mm. 3.

Di tanto in tanto si rimossero nei vasi le mescolanze. La temperatura dell'ambiente oscillò dai 7° ai 15° C.

Dopo 72 giorni furono recuperate le acque e — previamente filtrate — si sottoposero al saggio idrotimetrico totale, in gradi francesi, e ne fu riconosciuto il residuo solido a 100°. Le stesse ricerche si ripeterono sull'acqua piovana. Ecco i risultati:

Acqua:	Grado idrotimetrico totale francese	Residuo fisso a 100°, in gr. p. litro
I. *piovana*	6°,5	0,056
II. nella *Pozzolana nera*	15°	0,276
III. nella *Sabbia* quarzosa	17°	0,292
IV. nel *Calcare* polverulento	30°	0,466
V. nel *Conglomerato* di Perugia . . .	25°	2,140
VI. del V, dopo avere attraversato il III	11°,5	3,256

La soluzione idro-alcoolica di sapone, da me stesso preparata, fu preventivamente controllata con cloruro di bario.

I residui solidi furono saggiati all'acido cloridrico e sottoposti all'esame microscopico, con i seguenti risultati:

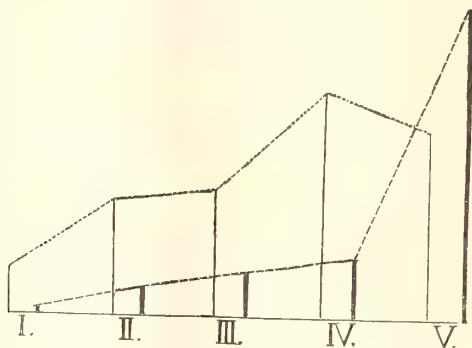
I. Per circa metà si sciolse in HCl; il resto prevalentemente sostanza organica.

II. Si sciolse quasi nella totalità.

III. Una quinta parte sola era carbonato di calcio. Nel resto al microscopio, con forti ingrandimenti, si riconobbero rari frammentini di quarzo, frequenti nel complesso colloidale (van Bemmelen).

IV. Tutto carbonato di calcio.

V. Per un terzo come il precedente; il rimanente, solfato idrato di calcio. Al microscopio si riconobbero i tipici cristallini di selenite, la cui natura fu pure chimicamente controllata.

Graficamente i gradi idrotimetrici francesi (punteggiata) delle acque ed i quantitativi di residuo solido (tratteggiata) dànno la seguente figura.

Si prese infine un litro d'acqua del campione V e si fece attraversare il III, col quale si era riempito un tubo di vetro di m. 1,75 di lunghezza e col diametro interno di m. 0,02. L'acqua attraversò il cilindro con una velocità corrispondente ad un centimetro per minuti 2 e 36 secondi.

L'acqua raccolta presentò (vedi tabella) un grado idrotimetrico diverso, e cioè 11°,5 (francesi), dimostrando di aver subìto un cambiamento. Anche il residuo fisso, a 100°, palesò una sensibile differenza in aumento, risultando per litro pari a gr. 3,256. Gli ultimi dati presentano una nuova e più notevole discordanza di quella che specialmente si rileva dalla figura fra i valori idrotimetrici e quelli del residuo solido. Tale divergenza è ben nota e se ne conoscono infiniti esempi. I residui solidi, in milligrammi, delle due acque romane Marcia e Vergine, con i rispettivi gradi idrotimetrici tedeschi, sono: 286 — 14°,2 e 369 — 10°,3.

Nel quinto residuo solido l'acido cloridrico risvegliò poca effervescenza; il rimanente apparteneva a solfato idrato di calcio, come lo provò l'osservazione microscopica e la reazione al sale di bario.

***

Ignorando l'esatta composizione chimica delle rocce e delle acque, ed essendo ancora non ben noti tutti i rapporti che intercedono fra le soluzioni, non si possono discutere tutti i risultati forniti dall'esperienza, la quale però

ha messo fuori di dubbio che l'acqua del campione V, attraversando, pur con relativa fugacità e con limitato spessore, il campione III, ha subìto un sensibile cambiamento, sia nel grado idrotimetrico, sia, e più concretamente, nel residuo solido. Che durante l'operazione sia potuta avvenire una concentrazione sensibile del liquido per evaporazione, posso assolutamente escluderlo.

Con la presente esperienza ho voluto rispecchiare una condizione di cose molto frequente in natura lunghesso le pianure alluvionali, nelle quali con maggior frequenza sono forati pozzi per attingere alla falda idrica freatica. Supponendo che lo strato impermeabile sostenitore del velo freatico sia esteso e ricoperto di rocce, più o meno permeabili, litologicamente diverse, come avviene nei terreni alluvionali a struttura embriciata, si comprende facilmente che le piovane attraverseranno le diverse rocce sciogliendo differenti quantità di minerali sino all'arrivo del piano sorreggente. I pozzi quindi potranno fornire acque a composizione chimica diversa, per quanto esse facciano pur parte dello stesso velo acquifero.

Poichè le svariate permeabilità delle rocce, il diverso quantitativo di precipitazione ed altre cause possono apportare dislivelli — come, a causa di pendenza dello strato impermeabile, o di erogazioni di qualsiasi specie, ecc., si possono avvivare correnti — ne deriva la possibilità di un rimescolamento delle acque diverse, il quale si potrebbe supporre capace di cancellare, diremo, le eterogeneità o *Schlieren*. In questa però ci soccorre la seconda parte dell'esperienza, la quale ci attesta l'avvenuta novella alterazione nella composizione chimica, quantunque le condizioni fossero le meno favorevoli. Con ciò però non voglio escludere la possibilità di un rimescolamento completo nel caso di tenui diversità litologiche e di molto veloci correnti: condizioni però, che non si verificano troppo soventi in natura.

Finalmente, a derimere qualsiasi possibile obbiezione, ho messo in due vasi cilindrici, comunicanti per circa un decimo della superficie del fondo dei recipienti, acqua distillata e poi, con la sola separazione di un batuffolo di vetro filato, due rocce molto permeabili, e cioè: la pozzolana nera (campione II) e conglomerato perugino (campione V), a volumi uguali. Dopo 22 giorni (temperatura 12°-23° C.) e dopo che i materiali erano stati rimossi tre o quattro volte, senza però disturbare direttamente la superficie di contatto, furono separate le acque e dopo essere state passate al filtro, si saggiarono idrotimetricamente e si portarono a secco i residui solidi, ottenendo i seguenti dati:

Acqua del vaso comunicante dalla parte	Grado idrotimetrico totale francese	Residuo solido a 100° in gr. per litro
della *pozzolana nera* (II) .	20°	0,285
del *conglomerato* (V) . . .	26°,5	1,878

Il confronto dei presenti dati con i precedenti ci attesta un aumento nel

grado idrotimetrico, molto sensibile per il campione II, meno per il V. Rispetto al residuo solido si riscontra un valore quasi uguale al primitivo per il II ed uno alquanto inferiore per il V. I residui solidi si mostrarono pure uguali ai rispettivi precedenti, all'indagine qualitativa e microscopica. Le differenze con i dati precedenti trovano una plausibile spiegazione nella diversità del materiale, della natura dell'acqua e del tempo minore impiegato nell'esperienza. Alla tesi però interessa moltissimo il fatto della forte differenza che intercede fra i saggi del II e del V, quantunque le acque abbiano avuto una superficie comune non indifferente.

Adunque, in tesi generale e per le esperienze descritte, il diverso quantitativo di residuo solido e, più, il diverso grado idrotimetrico totale indicano per loro stessi una *diversità di ambiente e non diversità di falda acquifera*, come generalmente si ritiene. Non a torto quindi scriveva Janet, trattando della cattura e protezione delle acque potabili: *Rien n'est plus variable, au point de vue hydrotimétrique, que certaines nappes souterraines.* Con ciò però non si vuol negare ogni valore alla conoscenza del grado idrotimetrico e della composizione chimica; dacchè essa, coadiuvata dallo studio degli strati geologici, può renderci utili servizi al riconoscimento della provenienza delle acque.

*
* *

Anche queste ricerche non sono avare di utili conseguenze rispetto ai terreni agrari. È appunto l'acqua piovana che scende sopra le diverse rocce, suscitandovi cambiamenti più o meno sensibili secondo la natura mineralogica e la struttura meccanico-fisica. Ugualmente la piovana opera sopra i terreni agrari, fatta astrazione presentemente dalle sostanze organiche. In essi quindi circoleranno soluzioni diverse in rapporto alle caratteristiche mineralogiche e strutturali. Da questo punto dovrebbero irradiare gli studi che si propongono investigare le concentrazioni delle soluzioni acquose circolanti nei terreni agrari. A tale convincimento pervenni quando mi persuasi che la piovana, opportunamente controllata, meglio di qualsiasi altro liquido proposto, potrebbe rispondere agli offici di *solvente adatto*. Questa mia veduta riceve una conferma validissima da un fatto, gentilmente comunicatomi da un sagace professore d'agraria. Alcune piante che in serra intristivano, mentre erano inaffiate con acqua sorgiva (grad. idrot. fran. 31° 5), si riebbero completamente con l'uso dell'acqua piovana. Altro dato favorevole deriva dal risultato inaspettato delle mie esperienze sulle rocce e le acque della Campagna Romana.

Ciò riporterebbe altresì le cose alla condizione naturale, essendo la piovana locale quella che bagna i terreni agrari. Solo per questa via le analisi meccanico-fisico-chimico-litologiche dei terreni potranno assurgere a qualche valore, e lo studio della solubilità *adatta*, diversa per le singole specie vegetali, s'incamminerà verso la meta con maggiore probabilità di riuscita.

Cristallografia. — *Prime osservazioni cristallografiche sul seleniato di cerio tetraidrato* [1]. Nota di ARISTIDE ROSATI, presentata dal Socio G. STRUVER.

Come è noto, M. Cingolani [2] ottenne il seleniato ceroso tetraidrato ($Ce_2(SeO_4)_3 . 4H_2O$) aggiungendo ad una soluzione di nitrato di cerio un eccesso di soluzione concentrata di acido selenico. Nella Nota pubblicata dalla Gazzetta Chimica Italiana egli riferisce che riscaldando a b. m. bollente cominciano dopo poco tempo a depositarsi dalla soluzione calda dei bei cristalli splendenti, prismatici, che si riuniscono a ciuffi, e tendono a sciogliersi nuovamente, se si lascia raffreddare il liquido; occorre quindi raccoglierli filtrando la soluzione a caldo e lavando con acqua calda.

Io ebbi dallo stesso Cingolani molti di questi cristalli splendenti, e di essi già ho fatto cenno nella Nota surriferita del Cingolani; ne parlerò più particolarmente nella presente comunicazione.

I cristalli di $Ce_2(SeO_4)_3 . 4H_2O$ sono piccoli, incolori, brillanti; hanno forma di prisma esagonale con una dimensione media di 3 mm. di altezza ed 1 mm. di diametro. Lo studio delle proprietà ottiche a luce parallela li fà ritenere trimetrici, avendosi estinzione retta tanto per le facce parallele alla direzione d'allungamento dei cristalli, quanto per il pinacoide basale. La combinazione è molto semplice:

$$\{001\}, \{010\}, \{110\}$$

e talvolta soltanto:

$$\{001\}, \{110\}.$$

In nessun caso ho potuto trovare la presenza di altre faccette, che rendesse possibile la determinazione completa delle costanti.

Dall'angolo

$$(110):(1\bar{1}0) = 68^\circ 42' \text{ (media di 22 misure)}$$

si ricava il rapporto:

$$a:b = 0,5834:1.$$

La misura dell'angolo (110):(010) ha dato 55° 54′ come media di 9 misure, mentre dal calcolo risulta 55° 39′.

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Roma.

[2] M. Cingolani, *Seleniati di cerio*. Gazz. Chim. Ital., annn XXXVIII, parte I.

Le facce sono quasi sempre fortemente striate e corrose, e perciò male si prestano a misure goniometriche.

Una sezione all'incirca parallela a (100), osservata al conoscopio, fà vedere una figura d'interferenza biassica con grande angolo degli assi ottici, il cui piano risulta parallelo a (010). Figure simili, ma più confuse, si osservano anche in sezioni parallele a (001).

Nella speranza che ottenendo in seguito cristalli migliori possa completarne lo studio, aggiungerò che i cristalli del solfato analogo $Ce_2(SO_4)_3 . 4H_2O$ prodotto per disidratazione del $Ce_2(SO_4)_3 . 8H_2O$, come riferisce il Wyrouboff [1], si presentano in forma di aghi fortemente birifrangenti, con estinzione retta e grande angolo degli assi ottici.

Patologia. — *Sulla identità delle Leishmaniosi* [2]. (Studio particolareggiato delle condizioni di ambiente in cui si iniziò e si svolse un caso di Kala-Azar). Nota seconda preliminare dei dott. BASILE CARLO, LA CAVA FRANCESCO, VISENTINI ARRIGO, presentata dal Socio B. GRASSI.

Dopo i recenti studî di uno di noi (Basile) [3] sulla trasmissione della Leishmaniosi, per consiglio del nostro maestro prof. B. Grassi, abbiamo studiato in una casa dove trovavasi un bambino affetto da Kala-Azar, il complesso delle condizioni di ambiente in cui si era iniziata e si andava svolgendo tale malattia.

L'infermo di cui noi ci occupiamo è Rocca Vincenzo di anni 4 (Vedi Fotografia); esso è stato oggetto di un'altra nostra Nota (*Sopra un caso di Leptomeningite da Leishmania*), alla quale ci riferiamo. Dalla storia clinica si rileva che questo bambino era figlio di contadini, i quali da molti anni abitano una casa spaziosa, salubre, posta in Benestare (presso Bovalino), sopra un colle, ove è circondata da verdi piantagioni; nelle vicinanze è frequentissimo il Bottone d'Oriente e non sono rari i casi di Kala-Azar.

In questa casa notammo la presenza di una cagna adulta, e di due cani giovani (vedi fotografia), tutti e tre molto magri; sulla presenza di questi cani nella casa dell'infermo noi richiamiamo subito l'attenzione, perchè appunto alla cagna è legato un momento importante dell'inizio della malattia del bambino.

Questa cagna trovavasi nella famiglia da oltre sei anni, quindi circa due anni prima che nascesse il bambino. I genitori di questo dichiararono che

[1] Z. f. Krist. u. Min., 1902, Bd. XXXII, S. 189.

[2] Lavoro eseguito nell'Istituto di Anatomia Comparata della R. Università di Roma.

[3] Basile Carlo, Rendiconti Accademia Lincei, 1910-1911.

circa sei mesi prima che il loro figliuolo si ammalasse, la cagna della quale, fino allora, non avevano notato alcun che di insolito, cominciò a dimagrire e rifiutò sovente il cibo. Essi genitori aggiunsero anche, che, altri cani tenuti in casa in quel periodo di tempo, sono morti con sintomi di cachessia. La cagna fu da noi sacrificata: l'esame dei preparati per strisciamento del fegato, della milza e del midollo ha messo in evidenza i parassiti di Leishman.

Con questa nostra ricerca viene accertata l'esistenza della Leishmaniosi nel cane, sulla costa Jonica della Calabria, ove è abbastanza frequente il Kala-Azar, e perciò vien dimostrato sempre più come la Leishmaniosi canina si accompagna alla Leishmaniosi umana; anzi, da quanto abbiamo sopra esposto, parrebbe risultare che in questo caso l'infezione nel cane abbia rappresentato un momento importante nella genesi della malattia del bambino.

Quest'ultimo fatto è da mettere in rapporto con altre osservazioni da noi stessi fatte a Bordonaro (Basile) ed alle isole Eolie (Visentini).

È noto che nel 1909 il Gabbi ha descritto l'esistenza di un focolaio endemico di Kala-Azar a Bordonaro, dove, dal marzo al maggio di quell'anno è stata riscontrata da uno di noi (Basile) una notevole percentuale, di cani infetti da parassiti di Leishman; per ragioni di studio la maggior parte di questi cani fu sacrificata e si è constatato che in tutto il 1910 non è stata dichiarata l'esistenza, in quel paese, di casi di Kala-Azar. Non è privo di interesse il fatto che nell'autunno 1910 è stato possibile trovare (Basile), in Bordonaro, cani con Leishmaniosi, e che nel principio di quest'anno è stato dichiarato dal medico locale dott. Micciancio l'esistenza in quel paese di un caso di Kala-Azar.

È noto ancora, che a Stromboli (Isole Eolie), fino al 1910 sono stati rinvenuti e descritti dal Gabbi e dalla sua scuola casi di Kala-Azar. Nell'agosto 1910 uno di noi (Visentini) trovandosi colà per ragioni di studio, ha consigliato di distruggere i cani dimagrati; realmente parecchi animali furono sacrificati; tra gli altri quelli che si trovavano nella famiglia ove esisteva allora un caso di Kala-Azar. Recentemente lo stesso Visentini, colà ritornato, ha potuto assodare che appunto dall'agosto del 1910 non si era verificato più alcun nuovo caso di Leishmaniosi umana.

Un altro fatto analogo si sarebbe riscontrato in un'altra delle Isole Eolie, a Salina.

Queste osservazioni, se confermate da altre, avrebbero indiscutibile valore specialmente per la profilassi del Kala-Azar; per ciò stesso affermano con nuovi argomenti l'identità delle Leishmaniosi (nell'uomo e nel cane) almeno nelle regioni Mediterranee.

Ma oltre che ai cani, anche agli insetti che avevano potuto o potevano pungere l'infermo di cui trattiamo, noi abbiamo rivolta la nostra attenzione. e, date le condizioni di ambiente, date le notizie forniteci dai genitori (tutte in conformità di quanto risulta dalle ricerche finora pubblicate dal Basile),

abbiamo creduto necessario scegliere per la nostra ricerca le pulci che si potevano raccattare nelle coltri e nel materasso ove giaceva l'infermo agonizzante.

Queste pulci erano tutte *irritans*; per riconoscerle, noi abbiamo seguìto la tecnica sempre adoperata in queste ricerche dal Basile: ogni pulce venne osservata al microscopio semplice (¹) per riconoscerne la specie. La faticosa ricerca, fatta il 31 maggio su 100 pulci, non mise in evidenza, all'esame microscopico a fresco, la presenza di parassiti flagellati e mobili.

L'indomani però estendemmo la ricerca ad altre 100 pulci ancora, dall'intestino di ognuna delle quali fu allestito un preparato per strisciamento che fu quindi fissato e colorito al Giemsa; in due di esse abbiamo rinvenuto delle tipiche Leishmanie piriformi ed allungate (ved. fotomicrogramma).

La nostra ricerca fu portata ancora sulle pulci ectoparassiti dei cani che si trovavano in casa del nostro infermo; anche qui ogni pulce venne dapprima osservata al microscopio semplice, ed appunto per avere adottato questa tecnica, abbiamo potuto stabilire che il 60 °/₀ delle pulci raccattate, alla nostra presenza, su quei cani, appartenevano alla specie *irritans*.

Di circa 200 pulci fra *irritans* e *serraticeps* provenienti tutte da questi cani, fu fatto l'esame microscopico, sia a fresco (in soluzione fisiologica), sia con preparati fissati e coloriti al Giemsa; in una di esse pulci appartenente alla specie *irritans*, abbiamo rinvenuto delle Leishmanie (²).

Da queste ricerche risulta la conferma di un fatto importante: nel tubo digerente della pulce *irritans* possono vivere le Leishmanie (³), le quali come si nota nei fotomicrogrammi, sono perfettamente identiche a quelle che si osservano nelle culture di Leishmania di origine umana e di origine canina.

Questo fatto, nel caso attuale, assume uno speciale significato, in quanto che si trattava di pulci *irritans* raccolte sull'uomo e sul cane, in una casa ove esisteva contemporaneamente la Leishmaniosi nell'uno e nell'altro.

Già uno di noi (Basile), ha dimostrato con rigorosi esperimenti che la pulce *serraticeps* trasmette la Leishmaniosi (⁴) e che in essa si compie il

(¹) A questa ricerca noi fummo maggiormente spinti dal fatto che il Basile aveva riscontrato a Bordonaro pulci *serraticeps* fra quelle raccolte nelle coltri e nelle materassa di alcune famiglie che tenevano cani in casa.

(²) Uno di noi (Basile) ha anche riscontrato nel tubo digerente di una pulce *irritans* raccattata assieme a tante altre su cani di Catania (8-16 giugno 1911) la presenza di protozoi aflagellati identici a quelli descritti dal Sangiorgi nella pulce *serraticeps* (Pathologica, 15 gennaio 1911).

(³) Il Basile ha di già riscontrato le Leishmanie anche in una pulce *irritans* raccolta assieme a tante altre a Bordonaro nelle masserizie a contatto di un bambino affetto da Kala-Azar. R. Acc. Lincei 18 giugno 1911.

(⁴) Sangiorgi ritiene d'aver confermato questi rigorosi esperimenti del Basile. Egli (Reale Accademia di Medicina di Torino; 24 marzo 1911) ha rilevato sulla

ciclo evolutivo dei parassiti di Leishman [1], e noi ricordiamo che lo stesso Basile ha, sin dal novembre 1910, avanzata l'ipotesi che anche la pulce *irritans* possa trasmettere i corpi di Leishman.

Questi ultimi fatti, che noi abbiamo esposto, sono una chiara conferma di questa ipotesi del Basile.

Dal complesso di tutte le nostre Note sulla Leishmaniosi [2], risulta affermata l'identità, almeno nelle regioni mediterranee, di questa infezione nell'uomo e nel cane.

Infatti la Leishmaniosi umana e la canina presentano identica distribuzione geografica (Algeri [3], Calabria, Catania, Grecia, Lisbona, Malta, Messina, Palermo [4], Roma, Tunisi); e sono identiche non solo dal punto di vista etiologico (perchè identica è la morfologia e la biologia del parassita sia nell'uomo, e nel cane infetti, sia nelle culture su mezzo N. N. N. ottenute dall'uno e dall'altro), ma anche nel loro decorso clinico (decorso acuto, decorso cronico, guarigione spontanea) e nella sintomatologia che essi presentano (in cui principalmente notiamo oltre al dimagramento anche i disturbi motorî delle estremità).

A ciò si aggiunge che il cane è suscettibile dell'infezione sperimentale da parte del virus umano [5], e che, terapeuticamente, la Leishmaniosi nel

milza di un cane, vissuto per quattro mesi insieme con un cane sperimentalmente infetto di Leishmaniosi e proveniente da Tunisi, dei tipici corpi di Leishman. Su 39 pulci accattate su questo cane (2 mesi prima che venisse sacrificato) in due di esse il Sangiorgi ha notato la presenza di protozoi identici a quelli da lui descritti nelle pulci raccattate su cani di Catania, *delle condizioni dei quali egli non ha potuto avere notizie*. Il Sangiorgi « crede in tal modo di aver dimostrato la *trasmissibilità* da cane a cane della Leishmaniosi ». (Policlinico fasc. 16, Anno 1911).

(1) Alvares recentissimamente ha pubblicato alcune notizie preliminari sulla presenza di Leishmanie nelle pulci *serraticeps* raccattate *su un cane affetto da Kala-Azar* (Medicina contemporanea, 18 giugno 2 luglio 1911). Dato quanto si legge nella descrizione e quanto si osserva nelle fotomicrografie, gentilmente inviate dallo Alvares, le Leishmanie trovate da quest'autore nelle pulci sono identiche a quelle già descritte da uno di noi (Basile).

(2) Basile C., Rendiconti Acc. Lincei, 1910-1911; Basile-Visentini, ibid., 23 aprile 1911; La Cava, ibid., 21 maggio 1911,

(3) Come ha supposto il Basile sin dal novembre 1910, è stato recentemente segnalato dal Lemaire alla seduta della Società di patologia esotica (giugno 1911) un caso di Kala-Azar in Algeri ove dal Sergent era stata già riscontrata la Leishmaniosi nel cane.

(4) Dalle ricerche di Iemma pare che a Palermo esista la Leishmaniosi umana e non la canina. Dato quanto ha precedentemente fatto rilevare uno di noi (Basile, Rend. Acc. Lincei, Nov. 1910), ogni conclusione a questo riguardo è ancora prematura.

(5) Notiamo che di fronte ai risultati quasi negativi del Laveran nelle cavie, il Franchini ha recentemente pubblicato (Pathologica, giugno 1911) di aver ottenuto in una giovine cavia un'infezione intensa con forme culturali di Leishmania che ha condotto a morte l'animale. Cogliamo l'occasione per annunciare che Basile e Visentini iniettando in giovani conigli, per via sottocutanea e peritoneale, grandi quantità di culture di Leishmaniosi umana e canina, non hanno ottenuto alcun risultato positivo. Essi stessi, scarificando la

cane resiste all'azione della comune dose massima terapeutica per l'uomo di Salvarsan (un centigrammo per chilogrammo d'animale) così come resiste il parassita del Kala-Azar.

Concludiamo infine, che la Leishmaniosi (umana e canina), almeno nelle regioni Mediterranee, è trasmessa dalla pulce *irritans* e *serraticeps* dal cane all'uomo, dall'uomo all'uomo, dall'uomo al cane, dal cane al cane.

SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA

QUADRO I. — L'infermo: Rocca Vincenzo di anni quattro da Benestare presso Bovalino Calabro.

QUADRO II. — La cagna adulta e i due cani giovani presenti il 31 maggio 1911 nella casa dell'infermo.

QUADRO III. — Fig. A: Fotomicrogramma di Leishmanie rinvenute nella pulce *irritans*.
Fig. B-C: Fotomicrogrammi dei parassiti della Leishmaniosi umana e canina in cultura.

I Fotomicrogrammi sono stati eseguiti dal dott. G. Faure dell'Istituto di Botanica della R. Università di Roma.

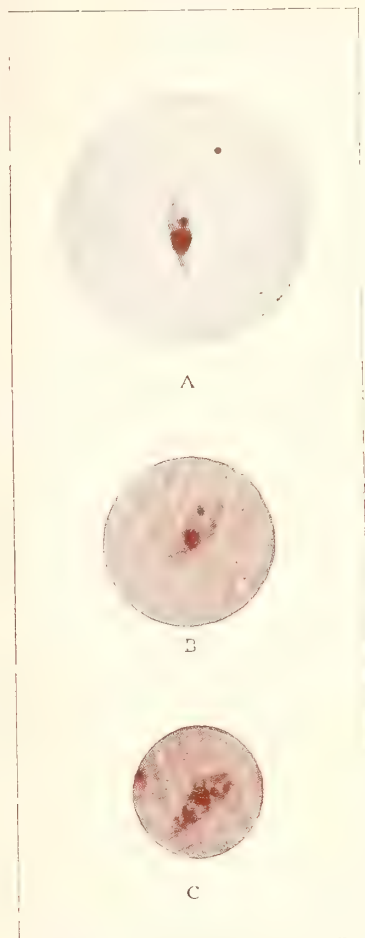
---

cornea di giovani conigli e giovani cani e ponendo ripetutamente sulle scarificazioni grandi quantità delle suddette culture non hanno osservato nessun processo flogistico locale. Risultati negativi hanno anche ottenuto in varî esperimenti fatti anche su giovani conigli e giovani cani tendenti ad accertare il passaggio delle forme culturali di Leishmanie attraverso la cute e le mucose.

Quadro Primo.

A

B

C

Quadro Terzo.

Quadro Secondo.

Patologia vegetale. — *Ricerche istologiche sopra le viti affètte da rachitismo.* Nota di L. Petri, presentato dal Socio G. Cuboni.

Fra i deperimenti delle viti, che attualmente destano le preoccupazioni dei viticultori siciliani, i più gravi e i più diffusi sono quelli dovuti a un rachitismo particolare (*Roncet* o *court-noué*) dei portinnesti americani franchi o innestati. Non ostante i lunghi e importanti studî eseguiti anche di recente intorno a simile malattia, la diagnosi ne riesce ancora incerta, giacchè le anomalie morfologiche esterne degli organi aerei rappresentano dei dati diagnostici *relativamente* sicuri solo quando la malattia sia già in uno stadio piuttosto avanzato e quando colpisca delle viti che non attenuino di troppo le deformazioni più caratteristiche. Questa difficoltà nel riconoscere con tutta sicurezza una vite che si trovi all'inizio della malattia ha una conseguenza non trascurabile sul buon andamento della ricostituzione dei vigneti su piede americano. Giacchè avviene spesso che vengano distribuite migliaia e migliaia di talee e di barbatelle che provengono da piante le quali sono allo inizio della malattia e solo apparentemente possono sembrare sane.

Le ricerche che da alcuni anni, per incarico del Ministero di Agricoltura, si eseguiscono intorno al *Roncet*, hanno raggiunto ora, intorno a una tale lacuna, un risultato veramente soddisfacente.

Per mezzo di caratteri istologici particolari è ora possibile stabilire con sicurezza se una vite, che presenta un primo accenno a un indebolimento vegetativo, sia o non sia affètta da Roncet. Questi caratteri particolari sono costituiti dalla presenza, negli organi aerei ammalati, di quelle formazioni endocellulari, descritte in istologia vegetale con la parola tedesca di « *Stabbildungen* » [Raatz 1893], scoperte da Sanio fin dal 1863. Si tratta di cordoni solidi, di natura chimica e di struttura simili alle pareti di quelle cellule che essi attraversano sempre in una direzione determinata.

Così si trovano cordoni radiali nei tessuti fibro-vascolari, e longitudinali nell'epidermide dei tralci, delle rachidi dei grappoli; in direzione radiale sono nel parenchima corticale secondario e nella peridermide.

Mi riservo di descrivere dettagliatamente in un'apposita Memoria queste strane formazioni, la loro origine, i loro caratteri morfologici e il loro significato biologico [1].

[1] In attesa di questa Memoria dettagliata, credo opportuno dare le seguenti indicazioni nell'interesse di coloro che volessero ricercare le *stabbildungen* nelle viti roncettate.

Per la ricerca nell'epidermide dei tralci verdi basta staccare col bisturi una porzione

Desidero far notare qui che dal punto di vista dell'istologia vegetale alcune questioni riflettenti il modo di formazione delle cellule nel cambio potranno ricevere un notevole contributo di nuovi dati da uno studio delle « *stabbildungen* » delle viti colpite da *Roncet*, per la frequenza con cui queste formazioni vi si trovano. E dal punto di vista della patologia vegetale, queste ultime potranno fornire importanti elementi di raffronto fra malattie di piante diverse, ancora mal note, nelle quali i processi degenerativi dei tessuti sono caratterizzati dalla comparsa di *stabbildungen*.

Sino ad ora le ricerche che ho fatto per stabilire se nella vite queste formazioni anormali si presentassero negli organi aerei affètti da forme di rachitismo che non sieno il *Roncet*, mi hanno dato sempre un risultato negativo, cioè non ho trovato *stabbildungen* nelle viti colpite da « *Mal nero* » nè in quelle deperite per *Dematophora*, nè in quelle rachitiche per *acariosi*, nè in altre con manifesto raccorciamento d'internodi per un intenso attacco di *Dactylopius* o di fillossera o per mancanza di affinità d'innesto (1).

Che le *stabbildungen* si trovino in tutte le viti che sono attaccate da *Roncet* io ho potuto constatarlo con tutta sicurezza facendomi inviare materiale da molte località della Sicilia, del continente e dalla Francia meridionale. A rigor di termini, non costituendo tali anomalie istologiche la causa stessa della malattia, non si possono ritenere quali caratteri specifici del *Roncet*; piuttosto è specifico il complesso dei caratteri con cui si presentano (2).

È noto come sino ad oggi non sia definitivamente chiusa la questione se il *Roncet* delle viti americane non sia da ritenersi identico all'*arricciamento* delle viti europee.

---

sottilissima di questo tessuto dall'internodio basale. Basta limitare l'esame a circa ½ cm. di superficie, prendendo le singole porzioni d'epidermide da diversi punti. Quando i cordoni sono presenti, si trovano dopo pochi minuti o anche immediatamente.

Per la ricerca nella corteccia secondaria dei tralci, occorre fare delle sezioni trasversali sottili, e lunghe ½ cm. almeno. I cordoni sono manifesti nel lume degli elementi del libro molle. Sono frequenti quando se ne trovano 1, 2 o 3 e anche più in ciascuna sezione. Sono rarissimi quando su 150 sezioni se ne trovano solo 1 o 2. Nel 1° caso basta un esame di 10 minuti al più; nel 2° occorrono 2-3 ore. L'esame dell'epidermide, essendo più rapido e più facile, è da preferirsi: ma nel caso di risultato negativo occorrerà esaminare la corteccia e anche il legno degl'internodî dei tralci legnosi. Esistono delle zone, anche negli organi più ammalati, che sono prive di *stabbildungen*.

(1) Ringrazio vivamente i sigg. Direttori dei RR. Vivai di Asti, Acqui, Marsala, Noto, Vittoria, il Direttore della R. Cantina di Riposto, i Direttori dei consorzî antifillosserici di Marsala, Lecce, Casale Monferrato, Taranto, il dott. H. Faes della Stazione viticola di Losanna e il prof. L. Ravaz per l'invio di numeroso e prezioso materiale di studio.

(2) Nelle viti sane non si trovano mai *stabbildungen* nè epidermiche nè corticali. Nel libro molto raramente si notano dei cordoni che attraversano una sola cellula. Nelle viti roncettate invece le *stabbildungen* attraversano numerose cellule.

Le ricerche che ho fatto in proposito hanno dimostrato che la *Barbera riccia*, le viti *rizze* della Sicilia, presentano gli stessi caratteri istologici delle viti americane affètte da Roncet. L'identità dell'insieme di questi caratteri presuppone una stessa intima causa perturbatrice, e, a parer mio, *è fuor di dubbio che il* RONCET *o* COURT-NOUÈ *delle viti americane sia identico all'*ARRICCIAMENTO *della vite europea.*

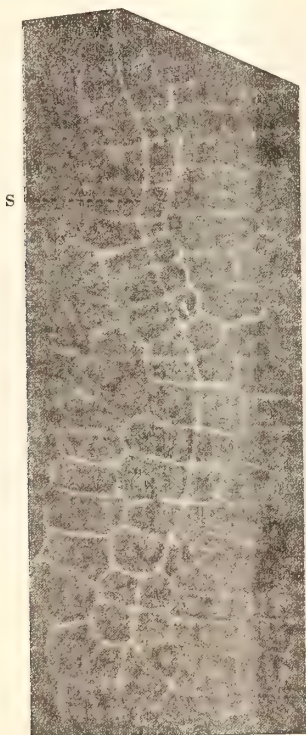



FIG. 1. — *Stabbildungen* (S) in una serie di cellule epidermiche (da un tralcio di *Nocera* innestata su *Riparia*).

A tutti i ricercatori delle cause del *Roncet* è mancato sempre il modo di fare uno studio metodico della localizzazione e dell'andamento del processo patogeno nella pianta ammalata, sia questa franca, sia innestata. Ora è certo che esistono a questo proposito molte questioni che è necessario di risolvere prima di accingersi, con qualche probabilità di successo, alla ricerca delle cause patogene.

Così, per es., occorre poter determinare, nei varii casi che si presentano nella pratica, se le anomalie dei tessuti, che sono il primo sintomo apprezzabile della malattia, compariscano prima nella marza o nel soggetto. E se nelle viti franche questi processi degenerativi incomincino dall'alto o dal

basso della pianta. Se in una vite ammalata da qualche tempo queste alterazioni si trovino soltanto nella parte aerea o in quella sotterranea oppure tanto nell'una quanto nell'altra. Se infine la comparsa delle anomalie istologiche nei tralci verdi e nelle foglie debbasi interpretare come autoctona o di origine secondaria, cioè come una conseguenza di alterazioni simili dei tessuti secondari dei tralci più adulti.

È evidente che il poter rispondere con sicurezza a tali questioni rappresenta già un vantaggio anche per le ricerche sulle cause della malattia. I resultati più notevoli che a tal riguardo ho ottenuto, sono i seguenti:

1.° I cordoni (*stabbildungen*) epidermici dei tralci verdi e delle foglie sono di origine secondaria, e così pure le alterazioni di forma di questi ultimi organi. Queste deformazioni sono sempre precedute da alterazioni del cambio dei tralci già lignificati.

2.° Queste alterazioni che si manifestano con la formazione di cordoni nei tessuti fibro-vascolari, rarissimamente nei raggi midollari, si originano, *per la prima volta*, nel tralcio, poco prima di passare allo stato legnoso. Cosicchè in una pianta, che è al primo inizio della malattia, compariscono solo i cordoni del libro e del legno nei tralci lignificati o che stanno per lignificare. I cordoni epidermici rappresentano dunque uno stadio di alterazione più avanzata.

3.° Nelle radici a struttura primaria e secondaria non si formano cordoni: solo nelle radici più vecchie si formano nella corteccia e nel legno dopo molto tempo che la pianta è ammalata.

4.° Nelle viti americane franche il primo manifestarsi dei cordoni endocellulari avviene nei tralci più alti e alle base di questi, per propagarsi poi assai rapidamente a tutto il ceppo.

5.° Nelle viti innestate, che si ammalano in posto, il diffondersi dei cordoni nel ceppo è identico a quello che si verifica nelle viti americane franche. Cosicchè è la marza che presenta per la prima i sintomi interni della malattia.

6.° Nelle viti innestate nelle quali il soggetto era già ammalato al momento dell'impianto, i cordoni si presentano nella marza sino dal primo anno. Secondo la natura dell'innesto e del vigore di vegetazione del soggetto, la marza può prendere nel primo anno un notevole sviluppo senza presentare deformazioni esteriori, non ostante la formazione di numerosi cordoni epidermici e corticali. Nel secondo anno si ha uno sviluppo stentato o nullo dei germogli da parte della marza, e, al contrario, una formazione abbondante di *rigetti* dal soggetto. Questi *rigetti* di solito non mostrano nè cordoni nè deformazioni, per quanto provengano da un ceppo ammalato. I cordoni corticali però si formeranno all'agostamento. Questo apparente buono stato di salute di questi germogli fà comunemente credere che la malattia in modo

fulmineo abbia colpito la marza sopra un soggetto sanissimo [1]. La mancata o stentata vegetazione della marza è dovuta solo in parte alla diretta conseguenza del *roncet*. In questo caso, tale conseguenza è complicata da particolari condizioni derivanti dall'innesto: *la marza deperisce come se fra questa e il soggetto non vi fosse più affinità funzionale*. Ciò non avviene quando il *roncet* attacca una pianta innestata che all'inizio dell'impianto era completamente sana (Cfr. n. 5).

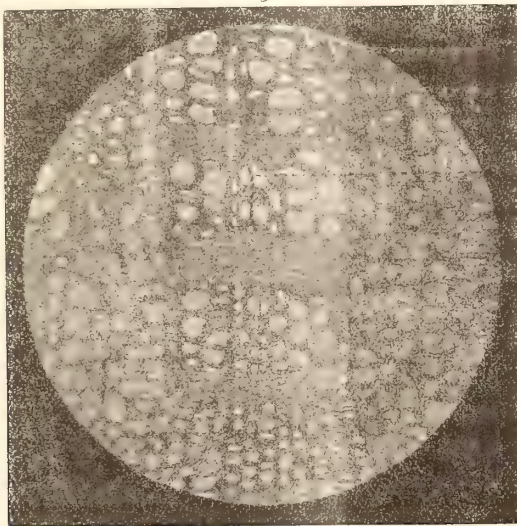



Fig. 2. — *Stabbildungen* nella serie mediana di cellule del libro (da un tralcio di un anno di 420 A).

7.° In un tralcio di una pianta già ammalata si presentano quasi sempre i cordoni epidermici anche un anno prima di qualsiasi deformazione visibile ad occhio nudo; in alcuni casi però, quando cioè si tratti di varietà nostrali assai resistenti, di malattia ancora incipiente e quando il vigore vegetativo sia assai elevato, possono mancare i cordoni epidermici. Inevitabilmente però si formano quelli corticali.

8.° La comparsa dei cordoni non è sempre in rapporto diretto con le deformazioni macroscopiche dei tralci e delle foglie. Così i tralci basali dei ceppi ammalati, che si sviluppano tardi e che hanno spesso gl'internodî lunghi e normali, presentano i cordoni nei tessuti fibro-vascolari. E si può per tal modo prevedere senza tema di errare, che nella primavera successiva questi tralci daranno origine a germogli rachitici.

[1] È questo il caso più frequente che si verifica nei nuovi impianti eseguiti con legno ammalato, e che ha fatto credere o a una nuova malattia o a uno straordinario aumento di virulenza del *Roncet*.

La formazione di cordoni in questi tralci, che sono lunghi anche 3 o 4 metri, è limitata a $^1/_5$ o $^1/_4$ nella porzione basale ([1]).

I cordoni epidermici sono più di frequente in rapporto col raccorciamento degl'internodî, come lo sono col fenomeno della *colatura* quando si presentano sulle rachidi dei grappoli. Lo stesso avviene per quanto riguarda la deformazione delle foglie.

9.° La formazione dei cordoni in uno stesso ceppo procede gradatamente, ma rapidamente, dall'alto al basso: e in relazione a questo fatto sta il decrescere del vigore vegetativo che negli ultimi stadî della malattia resta confinato nelle radici più grosse che dànno origine agli ultimi polloni. Quando i cordoni si formano anche in queste ultime, poco dopo la pianta cessa di vegetare.

Da quanto precede resulta che il *Roncet* o *Court-noué* non è una malattia esclusiva delle viti americane. Si tratta di una forma di rachitismo progressivo, contro la quale non è immune la vite europea. Fra le sue numerose varietà coltivate, alcune sono anzi assai sensibili al *Roncet* ([2]); le viti americane, specie pure e ibridi, sono, a quanto sembra, attaccate con estrema facilità. È quindi molto probabile che la marza ammalata possa comunicare la malattia al soggetto, secondo l'opinione di Ravaz. A questo riguardo sarà bene che numerose esperienze definiscano la questione, perchè, oggi, di marze ammalate in Sicilia si fà, senza volerlo, larghissimo uso.

Dalle ricerche eseguite sino ad ora, resulta che una vite americana franca o innestata può ammalarsi *in posto* dal 6° al 10° anno d'impianto, e in alcuni casi anche più oltre. Le viti nostrali sono molto più resistenti e si ammalano oltre i 20 anni. Non ho fatto ricerche in proposito sulla *Barbera*.

In attesa di trovare un mezzo preventivo efficace contro il *Roncet*, l'unico provvedimento da prendersi attualmente è la scrupolosa scelta del materiale d'impianto, facendo una severa selezione delle piante madri dei vivai.

Il *roncet* che si sviluppa in modo autoctono nei vigneti ricostituiti, riduce il periodo di produttività a 15-17 anni circa ([3]); ora è evidente che ciò è preferibile alle rapide e disastrose conseguenze di un impianto fatto con legno ammalato.

La constatazione della presenza di caratteri istologici particolari nelle viti roncettate suggerisce una serie di estese ricerche comparative, dalle quali è probabile possano derivare dei resultati che abbiano un interesse veramente pratico per la odierna viticoltura.

([1]) Sono questi tralci tardivi e apparentemente sani che servono a fare talee da piante madri affètte da un *Roncet* incipiente.

([2]) Per ora ho notato in Sicilia il *Catanese*, il *Pignatello*, il *Calabrese*, l'*Albanello*, che dimostrano ancora meglio la loro poca resistenza al *Roncet* quando sono innestati su piede americano.

([3]) Quando si tratta di varietà poco sensibili alle cause di *colatura*.

Patologia vegetale. — *Batteriosi della « Vanilla Planifolia »* Andr. (*Bacterium Briosianum* n. sp.) (¹). Nota preliminare del dott. G. L. Pavarino, presentata dal Socio G. Briosi.

Questa orchidea, coltivata nelle serre dell'Orto Botanico di Pavia, è fortemente attaccata da una malattia parassitaria che si propaga a tutte le parti della pianta.

Detta malattia comincia con piccole macchie irregolari di color piceo, senza alone e senza contorno. Queste macchie, dapprima rilevate e limitate ad una delle pagine fogliari, invadono in seguito tutto il mesofillo e diventano visibili anche nella pagina opposta.

Invecchiando, le macchie si allargano decolorandosi al centro, dove avviene la disgregazione e perforazione del lembo fogliare.

La malattia, che attacca le foglie specialmente nella pagina inferiore e nel picciòlo, si estende anche ai rami, sui quali si manifesta un po' diversamente, con formazione cioè di macchie più irregolari, e generalmente allungate nel senso dell'asse. Alcune però conservano la forma delle macchie fogliari e si decolorano parimente al centro con distruzione parziale del tessuto; altre invece si allungano più irregolarmente nel senso dell'asse, formando lividure depresse e sfumate ai margini. Il decorso della malattia è rapido; le foglie colpite nel picciuolo ingialliscono e si disseccano, e la necrosi, che si manifesta prima sugli internodî, progredisce avvolgendo l'intero ramo che annerisce e muore.

Caratteri anatomo-patologici. — Facendo una sezione della foglia in corrispondenza della macchia, si osserva che le cellule confinanti col tessuto eroso sono ipertrofiche, necrotizzate e vuote di protoplasma, mentre le successive, verso il tessuto sano, presentano ancora traccie di protoplasma alterato e qualche granulo di amido. Specialmente in queste cellule si osservano numerosi microrganismi mobili.

Analogamente si osserva la necrotizzazione del parenchima corticale del ramo, dove le cellule sono ipertrofiche, vuote, oppure con residui di protoplasma alterato.

Cosicchè l'attività del microrganismo si riassume nella distruzione del protoplasma e nella necrotizzazione, più o meno marcata, delle pareti cellulari.

(¹) Questo lavoro fu eseguito nell'Istituto Botanico di Pavia, e verrà pubblicato in esteso, illustrandolo con figure, negli Atti dell'Istituto medesimo.

Per procedere all'isolamento dei microrganismi, ho cominciato a lavare le foglie ed i rami prima con acqua e sapone, indi con soluzione di sublimato corrosivo, acqua distillata sterile, alcool ed etere.

Con strumenti sterili ho tagliato pezzetti di foglia e di ramo, e con essi ho fatto delle seminagioni in brodo agar e gelatina.

Aspetto microscopico e colorabilità. — Il microrganismo si presenta sotto forma di bastoncini assai piccoli, e cioè della lunghezza di μ 1-2 e dello spessore di μ 0,5-0,8, senza disposizione speciale.

Si colora bene con tutti i colori basici di anilina anche a freddo e specialmente col violetto di genziana sciolto in acqua di anilina.

Gram negativo.

Comportamento rispetto alla temperatura ed ai terreni nutritivi. — Si sviluppa rapidamente a temperatura ambiente nei diversi mezzi nutritivi. ma cresce meglio in presenza di ossigeno.

Striscio in agar. — Si forma una patina abbondante, succosa, lucente, a bordi irregolari ed a riflessi verdognoli.

Infissione in agar. — Si ha sviluppo rigoglioso e degradante su tutta la superficie libera dell'agar, e formazione di pàtina rilevata e di color biancastro.

Il fittone presenta nel centro uno sviluppo più intenso, ed alla periferia una nubecola irregolare dentellata.

Infissione in gelatina. — In questo mezzo lo sviluppo è così rapido da formare una coppa di fusione già visibile in 24 ore e che progredisce fluidificando in due o tre giorni la maggior parte della gelatina.

In fondo alla zona di fusione si forma un abbondante deposito biancastro che si solleva agitando il tubo, con intorbidamento del materiale fuso.

Coltura in brodo. — Si ha sviluppo rigoglioso con formazione di sottile pellicola superficiale la quale si distacca producendo un lieve intorbidamento.

Col progredire dell'età della coltura, si forma un deposito fioccoso biancastro nel fondo del tubo, mentre il liquido assume una bella colorazione verde.

Riproduzione artificiale della malattia. — Per dimostrare l'azione patogenica del microrganismo, ho cercato di infettare le foglie ed i rami sani, bagnando le parti con brodo di coltura pura e cercando di facilitare l'infezione con ferite (adoperando un coltello sterilizzato); ma soltanto in seguito ad inoculazioni sotto-epidermiche sono riuscito a riprodurre la malattia con le stesse alterazioni sviluppatesi per infezione naturale.

Comunque, non vi ha dubbio trattarsi del microrganismo specifico della malattia descritta, microrganismo che deve ritenersi come una specie distinta e nuova e che io denomino *Bacterium Briosianum* n. sp., dedicandolo al chiarissimo prof. G. Briosi, direttore dell'Istituto Botanico di Pavia.

E. M.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª TRANSUNTI.
2ª MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — RENDICONTI *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XX. (1892-1911). 2° Sem. Fasc. 3°.
RENDICONTI *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XVIII. (1892-1910). Fasc. 11°-12°.
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VIII. Fasc. 14°.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un **semestre**.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.° — *Roma, Torino e Firenze.*
ULRICO HOEPLI. — *Milano, Pisa e Napoli.*

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei: qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a)* Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell' art. 26 dello Statuto. - *b)* Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c)* Con un ringraziamento all' autore. - *d)* Colla semplice proposta dell' invio della Memoria agli Archivi dell' Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall' art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica nell' ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 20 *agosto* 1911.

Fisica. — *Due nuove esperienze sui raggi magnetici.* Nota del Socio Augusto Righi.

1. La nota esperienza, dovuta a J. J. Thomson, dell'anello luminoso, che si forma in un pallone contenente aria rarefatta, allorchè delle scariche attraversano un filo che lo circonda, formante un rocchetto piatto di poche spire ben isolate, presenta particolarità interessanti, che meriterebbero uno studio speciale, quando la si eseguisce in un campo magnetico. Lasciando a parte le curiose deformazioni, che presenta la luminosità nel globo, allorchè il campo magnetico non è diretto perpendicolarmente al piano dell'anello, ho osservato i fenomeni seguenti quando questa condizione è verificata.

A seconda del grado di rarefazione dell'aria nel globo, dell'intensità delle scariche e di quella del campo, l'anello si allarga sensibilmente nella direzione perpendicolare al suo piano, oppure si sdoppia. Inoltre esso si accosta un poco nel suo complesso al rocchetto che genera il campo, oppure se ne allontana. S'inverte tale spostamento sia invertendo il campo, sia invertendo le cariche del condensatore, da cui partono le scariche. Però ho sempre visto, che lo spostamento dell'anello è meglio distinto nel caso in cui esso si avvicina al rocchetto nell'atto in cui si eccita il campo magnetico, che nel caso opposto. Ho poi verificato, che l'apparente attrazione dell'anello per parte del rocchetto ha luogo, quando la scarica nel filo che circonda il pallone ha tal direzione da essere respinta dal rocchetto, ciò che del resto

era da prevedersi. Aggiungo infine, che aumentando assai l'intensità del campo magnetico, dapprima l'anello impallidisce, e poi finisce collo spegnersi.

Ma il fenomeno, che principalmente intendo descrivere, consiste nel presentarsi, spesso improvviso, di una nuova luminosità, meno intensa dell'anello, e presentante i caratteri di quella che costituisce i raggi magnetici (o magnetocatodici). Essa si osserva meglio quando le spire percorse dalle scariche costituiscono un rocchetto piatto AB (fig. 1), il cui vano interno abbia diametro minore di quello del pallone P. Questo è collocato allora fra le dette spire AB ed il rocchetto R, che crea il campo magnetico. Quanto alle scariche induttrici, è comodo produrle facendo comunicare le estremità delle spire AB colle armature esterne di due condensatori in serie (per esempio, le due bottiglie di Leida di cui è generalmente munita ogni macchina ad

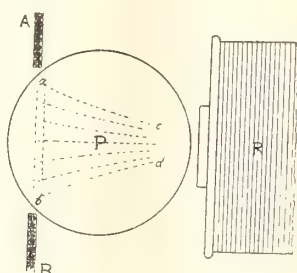



Fig. 1.

influenza) e lasciando scoccare delle scintille di lunghezza conveniente fra le palline comunicanti colle armature interne.

Senza campo, o con campo magnetico debole, si forma entro il pallone il solito anello luminoso *ab*; ma aumentando gradatamente l'intensità della corrente magnetizzante nel grande rocchetto R vedesi apparire una luminosità *abcd* formante una specie di cono tronco cavo, che partendo dall'anello si estende di più in più verso il polo del rocchetto R. La luce su questo cono non è in generale uniformemente distribuita, e neppure si estende ugualmente lungo le varie generatrici, di guisa che all'estremità *cd* la luce è come frangiata e non limitata circolarmente. Però, a rigore, quel tubo luminoso, più che avere esattamente la forma d'un cono, presenta quella di padiglione di tromba, e sembra costituire un tubo di forza del campo magnetico creato dal rocchetto. Conviene notare tuttavia, che con campo molto intenso l'apertura *cd* si restringe, ed allora la forma di padiglione diviene un poco più accusata.

Verosimilmente a formare questo fascio, che non esito a considerare costituito da raggi magnetici, servono gli elettroni resi liberi per ionizzazione

lungo la scarica anullare *ab*. Si ha dunque un caso assai simile a quello di quei raggi magnetici, che altra volta riuscii a ricavare dai raggi canali. Quest'ultima esperienza ho occasione di richiamare fra poco.

2. La seconda delle esperienze, che descrivo nella presente Nota, è stata eseguita col tubo da scarica rappresentato dalla fig. 2. Prima però di fare tale descrizione giudico utile richiamare, a scopo di chiarezza, i risultati che ottenni facendo agire il campo magnetico sui raggi canali [1], riferendomi per comodità alla stessa fig. 2.

Il tubo da scarica da essa rappresentato consta di una parte ampia MN e di una parte ristretta NP, cilindriche e coassiali. La porzione NP ha tale diametro esterno da poter essere introdotta per intero nel foro praticato nel nucleo del rocchetto, destinato a produrre il campo magnetico. Essa con-

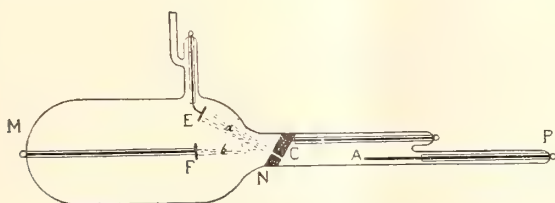



Fig. 2.

tiene poi l'anodo A di forma qualunque e il catodo piano e inclinato C, in cui è praticata una stretta apertura diretta perpendicolarmente alle sue faccie. Onde combaciasse bene nel suo contorno colla parete del tubo, il catodo fu costruito facendo due tagli obliqui paralleli in un cilindro di alluminio di diametro eguale a quello interno del tubo NP.

Eccitato il tubo mediante una batteria di 2600 accumulatori con interposizione d'una forte resistenza liquida onde evitare correnti troppo intense, oppure mediante una macchina ad influenza, si vede formarsi, quando la rarefazione dell'aria è conveniente, il fascio di raggi canali *a* avente per origine la piccola apertura del catodo. Se allora si lancia la corrente nel rocchetto che contiene il tubo NP, si vede formarsi un secondo fascio *b*, che s'incurva sensibilmente secondo le linee di forza magnetica, allorchè si accosta lateralmente al tubo un nuovo polo magnetico. Questo fascio *b* di raggi magnetici è ricavato così dal fascio di raggi canali.

Se poi il catodo C è perpendicolare all'asse del tubo, il fascio di raggi canali, diretto in tal caso secondo l'asse, non sembra modificarsi creando il campo magnetico. Ma ricevendolo in una camera di Faraday si riconosce,

[1] Mem. della R. Acc. di Bologna, 17 gennaio 1909, pag. 96.

che la carica positiva da esso trasportata si fa di più in più piccola, quando si aumenta l'intensità del campo magnetico (1).

Adottando l'ipotesi da me proposta, secondo la quale i raggi magnetocatodici o magnetici non sono semplicemente raggi catodici deformati dal campo, ma contengono dei sistemi neutri analoghi a stelle doppie, resi meno instabili dalla forza magnetica e costituiti da elettroni negativi accoppiati con ioni positivi, previdi e spiegai facilmente questi fatti. Così, per esempio, l'ultimo che ho richiamato si spiega con ciò, che, quando vi è campo magnetico un certo numero di ioni positivi, principali costituenti dei raggi canali, avendo contribuito alla formazione di quelle effimere stelle doppie, trasporta alla camera di Faraday, o verso di essa avvia, degli elettroni negativi, che senza di ciò non la raggiungerebbero.

L'esperienza, che passo a descrivere, è destinata a confermare questa spiegazione. Essa richiede l'impiego di due dischi metallici E, F, ai quali i due fasci *a*, *b* cedono le cariche da essi trasportate.

L'ipotesi ammessa fa prevedere, che il disco F, su cui pervengono prevalentemente delle coppie neutre o separatamente gli elettroni ed i ioni che le hanno costituite, non debba ricevere carica, e che il disco E riceva una carica positiva tanto più piccola, quanto più intenso è il campo magnetico, per la ragione che le dette coppie si formano con ioni positivi sottratti al fascio *a*.

Per realizzare tale esperienza, mentre ho tenuto stabilmente il catodo C in diretta comunicazione col suolo, ho stabilito una comunicazione colla terra, ora del disco E ora del disco F, attraverso il filo di un galvanometro, del quale una cassetta di resistenza posta in derivazione permette di regolare la sensibilità a seconda del bisogno. La corrente fra gli elettrodi A e C può essere fornita da una macchina ad influenza, giacchè deve avere piccola intensità. Se coll'uso degli accumulatori si impiega una corrente più intensa, l'esperienza riesce meno netta in causa del fatto, che il fascio di raggi canali diviene diffuso, e, non soltanto il disco E, ma anche il disco F si carica allora positivamente. Ecco i risultati ottenuti.

Quando il galvanometro è inserito fra F e la terra, non si ha deviazione nè senza nè col campo magnetico, oppure si ha una deviazione assai piccola, che non si modifica sensibilmente creando il campo.

Quando invece il galvanometro è connesso al disco E, si ha una deviazione indicante un afflusso di elettricità positiva al disco medesimo nell'interno del tubo, e tale deviazione diminuisce di più in più, quando si crea il campo magnetico e poi se ne fa crescere l'intensità. Riporto qui i risultati di due serie di misure eseguite con corrente nel tubo di circa $^1/_3$ di milliampère. Il campo magnetico, come di consueto, s'intende valutato a 15 mm. dalla faccia polare del rocchetto situata in vicinanza di N.

(1) Loc. cit., pag. 98.

Pressione = 0,028 mm		= 0,056 mm.	
Campo in gauss	Deviazione in micro amp.	Campo in gauss	Deviazione in micro amp.
0	0,25	0	9,50
192	24	240	48
701	22	1173	47
1070	21	1563	45
1613	19	1613	44
2530	15	2530	43

Come si vede, le previsioni teoriche rimangono confermate da queste esperienze.

Potrebbe forse supporsi, che la diminuzione di carica positiva trasportata dal fascio *a* si debba ad una modificazione prodotta dal campo nel regime di scarica fra gli elettrodi A e C; ma perchè tale dubbio appaia assai poco legittimo, valgono queste due considerazioni: 1° il campo magnetico nel luogo occupato dal tubo NP è certamente, se non nullo, almeno trascurabile, specialmente quando l' intensità è piccola (come nei casi in cui il campo era 192 oppure 240 gauss) fuori dal nucleo del rocchetto; 2° un galvanometro inserito fra l'anodo A e la sorgente della corrente non indica nessuna sensibile variazione nell' intensità di questa, allorchè si eccita il campo magnetico.

Fisica. — *Dell'influenza del campo magnetico sull'intensità di corrente nell'aria rarefatta.* Nota del Socio Augusto Righi.

Una delle ragioni addotte in favore della opinione, secondo la quale i raggi catodici in campo magnetico (chiamati dai varî autori *raggi catodici di seconda specie*, oppure *raggi magnetocatodici*, e da me *raggi magnetici*) avrebbero una struttura diversa da quella di semplici raggi catodici deformati dal campo, sta nella maniera brusca colla quale spesso, al crescere graduale dell' intensità del campo, appaiono le proprietà caratteristiche dei supposti nuovi raggi. Un'altra ragione analoga si trae da un fatto da me scoperto nel corso delle mie esperienze sui raggi magnetici [1], e cioè lo sparire, graduale o brusco secondo le circostanze, dei raggi stessi, allorchè

[1] Mem. della R. Acc di Bologna, 17 gennaio 1909

l'intensità del campo raggiunge un certo altro valore generalmente assai elevato.

Ora, l'apparire e lo sparire dei raggi magnetici sono fenomeni connessi a certe variazioni della differenza di potenziale fra i due elettrodi. Avendo infatti studiato, come varii questa differenza di potenziale con uno dei miei tubi da scarica per raggi magnetici, allorchè si eccita intorno ad esso un campo magnetico d'intensità crescente, ebbi a constatare (1), che la trasformazione dei raggi catodici in raggi magnetici è accompagnata da un notevole aumento di quella differenza di potenziale, mentre si constata l'effetto inverso, cioè una diminuzione, allorchè, accrescendo sufficientemente l'intensità del campo, si riesce a far sparire i raggi magnetici.

Colle esperienze, delle quali dò qui un cenno sommario, ho voluto esaminare, se per azione del campo variava l'intensità della corrente nel tubo, e particolarmente indagare se l'intensità stessa subisse, come mi sembrava verosimile, qualche variazione notevole in corrispondenza ai due valori *critici* del campo magnetico, cioè al valore intorno al quale appaiono i raggi magnetici, e quello pel quale essi spariscono.

Ho adoperato a questo scopo alcuni dei miei tubi ad anodo situato entro un ramo laterale, e particolarmente quello medesimo, che servì per le esperienze dell'ultima Nota citata (2); e mentre, come allora, i suoi elettrodi comunicano con un voltametro elettrostatico di Kelvin, ho incluso questa volta nel circuito comprendente il tubo, la batteria di 2000 piccoli accumulatori e le grandi resistenze liquide, un galvanometro a campo fisso, avente una cassetta di resistenza in derivazione onde variarne opportunamente la sensibilità.

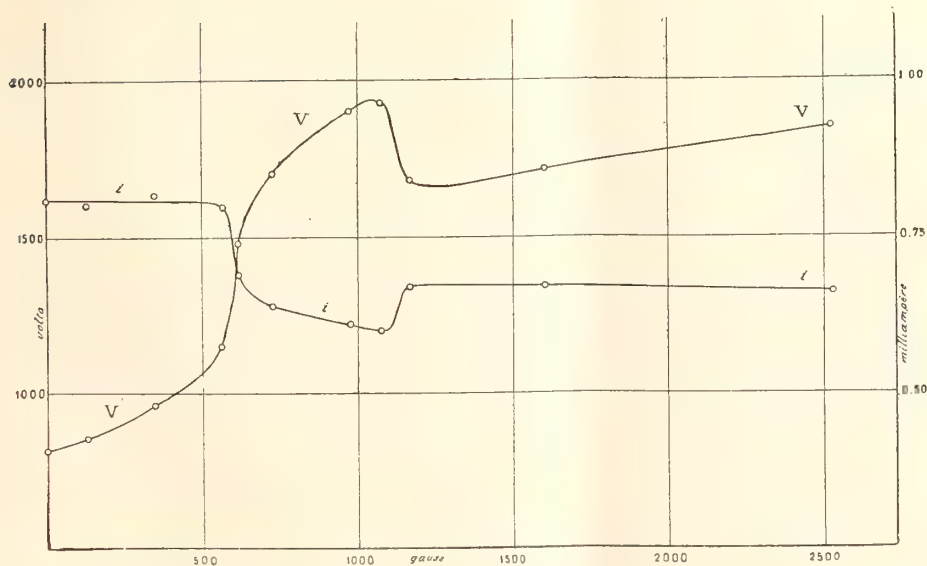
A rigore, la deviazione data dal galvanometro fa conoscere un valore medio dell'intensità della corrente, giacchè, come dimostrai (3), sotto l'azione del campo il passaggio dell'elettricità nell'aria rarefatta non è un fenomeno continuo, ma certamente intermittente o almeno pulsante, quand'anche si voglia ammetterlo continuo in assenza del campo medesimo. L'intensità di corrente i da me misurata è dunque quella di una corrente continua e costante capace di produrre la deviazione osservata. Del resto una considerazione analoga può farsi rispetto al valore V della differenza di potenziale fra gli elettrodi.

Avverto poi che, come in quasi tutte le mie esperienze sui raggi magnetici, anche in quelle qui riferite il campo è prodotto da un rocchetto, il cui asse coincide con quello del corpo principale del tubo di scarica, e che il catodo è assai vicino ad una delle faccie polari del rocchetto.

(1) Rend. della R. Acc. dei Lincei, 1° semestre 1909, pag. 555.
(2) Rend. della R. Acc. dei Lincei, loc. cit., pag. 557.
(3) Mem. della R. Acc. di Bologna, 17 maggio 1908, pag. 271.

L'intensità M del campo magnetico è misurata come di consueto a 15 mm. dal rocchetto e sul suo asse, cioè press'a poco nel luogo occupato dal catodo.

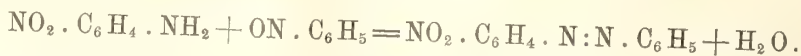
Fra le varie serie di misure effettuate riporto qui le tre seguenti, che differiscono fra loro soltanto per la diversa grandezza della resistenza liquida inclusa nel circuito, e quindi per il diverso valore dell'intensità della corrente. Il catodo era un dischetto di 7 mm. di diametro, e la pressione dell'aria nel tubo era di 4 decimi di millimetro. Inoltre il campo M è espresso in gauss, la corrente i in milliampère, e la differenza di potenziale V fra gli elettrodi in volta.

M	i	V	M	i	V	M	i	V
0	0,026	830	0	0,29	780	0	0,81	810
81	26	830	129	29	800	129	80	850
121	24	1040	258	26	1370	350	82	960
608	16	1980	608	20	2180	565	80	1150
982	15	2200	982	20	2120	618	69	1480
1613	17	1900	1097	20	2080	730	64	1700
2243	20	1800	1174	30	1700	982	61	1900
—	—	—	1613	25	1650	1078	60	1930
—	—	—	2530	25	1680	1173	67	1680
—	—	—	—	—	—	1613	67	1715
—	—	—	—	—	—	2530	66	1850

Esaminando questa tabella si scorge subito, che l'intensità della corrente subisce prima una diminuzione e poi più tardi un aumento, allorchè si fa crescere gradatamente l'intensità del campo magnetico. Ciò appare chiaro dalla annessa figura, nella quale, mediante i numeri dell'ultima serie, si è costruita la curva segnata *i i*... avente per ascisse i valori M del campo e per ordinate quelli corrispondenti di *i*. Osservando poi la curva segnata V V..., che ha per ascisse ancora i valori di M e per ordinate quelli di V, si riconosce, che le variazioni più o meno brusche di *i* hanno luogo sensibilmente per gli stessi valori del campo che le variazioni di senso contrario di V, a cui corrispondono la comparsa e la scomparsa dei raggi magnetici. Si può dunque dire, che questi raggi esistono soltanto quando il campo ha un valore compreso fra quelli, che chiamai valori critici, che limitano il tratto sopraelevato della curva V V... e quello depresso della curva *i i*...

Queste esperienze, come quelle precedenti in cui mi limitai alla misura di V, appoggiano dunque l'opinione da me professata ed esposta in principio di questo scritto.

Chimica. — *Ricerche sopra gli azossicomposti* [1]. Nota del Socio A. Angeli e Luigi Alessandri.

La presente Nota costituisce un seguito a quella da noi recentemente comunicata a questa Accademia [2] e contiene i dati sperimentali che alla stessa in gran parte si riferiscono. Come si è detto fino d'allora, noi abbiamo dovuto incominciare dal prepararci il p-nitroazobenzolo, che rappresentava il punto di partenza delle nostre ricerche, giacchè non ci fu possibile utilizzare il prodotto descritto da Gerhardt e Laurent; infatti, A. Werner ed E. Styasny [3] hanno dimostrato che questa sostanza è costituita da un miscuglio. Quindi, per arrivare in modo sicuro al p-nitroazobenzolo, ci siamo giovati del processo sintetico impiegato per la prima volta da A. von Baeyer e che consiste nel far reagire l'ammina sopra il nitrosoderivato, nel caso nostro la p-nitroanilina e nitrosobenzolo:

$$NO_2 . C_6H_4 . NH_2 + ON . C_6H_5 = NO_2 . C_6H_4 . N:N . C_6H_5 + H_2O .$$

La condensazione viene effettuata nel miglior modo, mescolando le due soluzioni in acido acetico glaciale a freddo della nitroanilina e nitrosobenzolo; il liquido, dapprima verde, diventa man man bruno, e dopo un paio di giorni l'odore pungente del nitrosocomposto è quasi del tutto scomparso. Allora si

(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto di studî superiori in Firenze.

(2) Questi Rendiconti (1911), vol. XX, 1° sem., pag. 896.

(3) Berliner Berichte XXXII, pag. 3269.

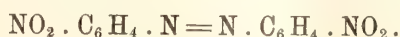
versa in acqua acidulata con acido cloridrico, allo scopo di togliere la nitroanilina che non ha preso parte alla reazione, ed il prodotto che si separa viene ricristallizzato alcune volte dall'alcool, impiegando nero animale. Si ottiene così l'azocomposto sotto forma di laminette splendenti, colorate in rosso-aranciato. Fonde a 135°. Nel benzolo è molto più solubile, e da questo solvente si separa in cristalli rossi che ricordano l'azobenzolo ordinario.

Gr. 0,1082 di sostanza diedero cc. 17,8 di azoto a 23°,5 e 748 mm.
Gr. 0,0745 " " cc. 12,3 " 20° e 744 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_9N_3O_2$
N	18,64; 18,83	18,50

Nell'acido nitrico concentrato ($d = 1,45$) si scioglie facilmente, ma dopo qualche istante si separa una polvere rossa, quasi insolubile nell'alcool; purificata da benzolo, fonde a 221° ed è costituita da p-p-binitroazobenzolo purissimo:

$$NO_2 . C_6H_4 . N = N . C_6H_4 . NO_2 .$$

Per l'ossidazione del nitroazobenzolo nel corrispondente azossicomposto, ci siamo giovati del metodo che lo scorso anno ha descritto uno di noi [1].

Il p-nitroazobenzolo venne sciolto a freddo in acido acetico glaciale ed alla soluzione ottenuta si aggiunge acqua ossigenata, impiegando a questo scopo il peridrol della Casa Merck di Darmstadt. Se anche in principio si separa un po' di sostanza inalterata, non importa, giacchè poi essa si ridiscioglie nuovamente man mano che l'ossidazione progredisce. La colorazione rosso-aranciata del liquido lentamente perde di intensità fino ad assumere una tinta nella quale predomina il giallo; per lo più, dopo qualche giorno, incominciano a separarsi aghi colorati in giallo; la loro quantità va aumentando, e, operando nella stagione estiva, la reazione è effettuata in gran parte dopo un paio di settimane. Il liquido acetico viene allora versato in molta acqua, ed il prodotto giallo-rossastro che si separa, si ricristallizza da ligroina bollente. A questo riguardo noi abbiamo trovato che conviene preferire quella che bolle da 80° a 100°; quella più leggera scioglie troppo poco prodotto, e quella a punto di ebollizione troppo alto, se scioglie meglio, per raffreddamento lascia poi separare anche tutte le impurezze. Ripetuto alcune volte questo trattamento, si osserva che le acque madri rimangono successivamente sempre meno colorate in rosso, da azocomposto non ossidato, e finalmente si perviene a soluzioni gialle, che per raffreddamento lasciano separare del pari cristalli colorati intensamente in giallo; alcuni di questi sono opachi, altri invece grossi e trasparenti.

[1] Angeli, questi Rendiconti (1910), vol. XIX, 1° sem., pag. 793.

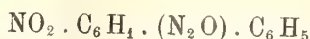
Per l'analisi il prodotto venne ricristallizzato un'ultima volta da benzolo, ed infine seccato a 100°. Fonde a 149°.

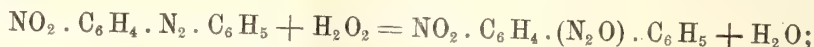
I. gr. 0,2047 di sostanza diedero gr. 0,0717 di acqua e gr. 0,4460 di CO_2.
II. gr. 0,1201 di sostanza diedero cc. 18,2 di azoto a 22°,5 e 751 mm.

In 100 parti:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{12}H_9N_3O_3$
C	59,42	—	59,26
H	3,89	—	3,70
N	—	17,39	17,28

Come si vede, i risultati dell'analisi corrispondono all'azossicomposto:

$$NO_2 . C_6H_4 . (N_2O) . C_6H_5$$

formatosi in seguito all'ossidazione:

$$NO_2 . C_6H_4 . N_2 . C_6H_5 + H_2O_2 = NO_2 . C_6H_4 . (N_2O) . C_6H_5 + H_2O;$$

e che realmente si tratti di un prodotto di questa forma, viene provato dal fatto, descritto più avanti, che la sostanza, per trattamento con acido nitrico, fornisce il p-p-binitroazossibenzolo:

$$NO_2 . C_6H_4 . (N_2O) . C_6H_3 . NO_2$$

perfettamente identico a quello che per il confronto abbiamo preparato secondo Werner e Stiasny (1) per azione dell'acido nitrico sopra l'azobenzolo ordinario.

Entrambi fondono a 192°, ed alla stessa temperatura fonde anche il loro miscuglio.

Come si è accennato nella Nota precedente, il nostro prodotto, che per brevità indicheremo con B, non si mostra perfettamente identico a quello cui viene assegnata la stessa formola di struttura e che fu preparato molti anni or sono da Zinin (2), e che indicheremo con A, facendo reagire l'acido nitrico sopra l'azossibenzolo. Per meglio stabilire le analogie e le differenze, cercammo di avere anche il composto A allo stato della maggior possibile purezza: ed a tale scopo, dopo di averlo purificato più volte dall'alcool, venne nuovamente ricristallizzato da ligroina a punto di ebollizione alto. A si presenta sempre sotto forma di aghi microscopici, opachi, riuniti fra di loro in modo da costituire delle foglie o delle piume, e fonde a 153°, come ha indicato Zinin. Il composto B invece, si separa in grossi cristalli, ovvero in aghi sottili, trasparenti, e sempre costituiti da individui isolati l'uno dall'altro;

(1) Berliner Berichte XXXII, 3256.
(2) Annalen, 114, 28.

A è giallo-chiaro, con una lievissima tendenza al verde; B, quando è in cristalli sottilissimi, ad un di presso delle dimensioni di quelli di A, quali si ottengono p. es. da alcool, è del pari giallo-chiaro, ma con un tenue accenno all'aranciato.

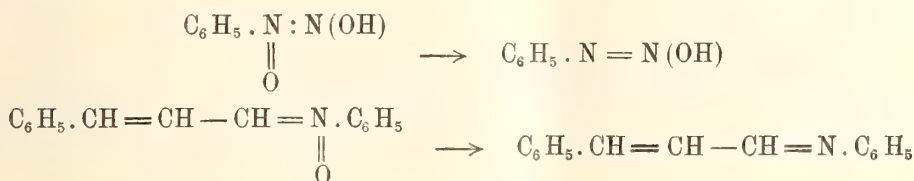
Rispetto alla luce, le due forme si comportano in modo molto diverso. Noi abbiamo operato in giornate serene del mese di luglio: A conserva il suo colore; B invece, a parità di tempo, diventa dapprima aranciato, e finalmente si trasforma in una polvere di color rosso-minio, che al buio poi non scomparisce.

Da alcuni saggi eseguiti, sembra che in questo caso si rigeneri il p-nitroazobenzolo

$$NO_2 . C_6H_4 . (N_2O) . C_6H_5 = NO_2 . C_6H_4 . N = N . C_6H_5 + O$$

ed in tal caso si tratterebbe di un processo analogo a quelli studiati lo scorso anno da uno di noi ([1]) e che riguardano appunto le riduzioni determinate dalla luce sulla nitrosofenilidrossilammina e sull'etere N-fenilico dell'ossima dell'aldeide cinnamica:

$$\underset{\overset{\|}{O}}{C_6H_5 . N : N(OH)} \longrightarrow C_6H_5 . N = N(OH)$$

$$C_6H_5 . CH = CH - CH = \underset{\overset{\|}{O}}{N} . C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 . CH = CH - CH = N . C_6H_5$$

Più lenta procede invece la riduzione dei sali della fenilnitrammina, isomera della prima.

I composti A e B differiscono pure nel loro comportamento rispetto all'acido nitrico concentrato; ciò fino ad un certo punto era da aspettarsi per il fatto che A si prepara appunto per mezzo di questo reattivo. E qui riferiremo due esperienze che abbiamo eseguite per il confronto. La temperatura ambiente 26° era quella delle sostanze che si ponevano a reagire: gr. 0,5 di A, posti in un tubo da saggio, vennero trattati con cc. 3 di acido nitrico (1,48). Agitando col termometro la temperatura discende a 25°, rimane per poco costante e poi sale lentamente fino a 29°, cui arriva dopo 4 minuti dall'atto della mescolanza. Il liquido, che ha assunto un colore giallo carico, venne allora versato su ghiaccio, ed il prodotto separato si purifica da alcool; si ottengono così gr. 0,4 di prodotto purissimo e dall'alcool madre se ne ricavano altri gr. 0,1. Ciò dimostra che la sostanza da cui si è partiti è rimasta tutta inalterata.

([1]) Alessandri, questi Rendiconti (1910), vol. XIX, 2° sem., pag. 124.

Fondeva a 153°.

Gr. 0,1502 di sostanza diedero cc. 23,3 di azoto a 24° e 748 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_9N_3O_3$
N	17,55	17,28

La stessa esperienza venne eseguita pel composto B. Temperatura 27°.

Gr. 0,5 di prodotto, posti in tubo di saggio, vennero trattati con cc. 3 acido nitrico (1,48); agitando lievemente col termometro, come si è fatto nel caso precedente, la temperatura nel primo mezzo minuto balza da 27° a 35°, dove rimane costante; dopo 4 minuti si versa in ghiaccio il liquido che stavolta è aranciato carico, ed i fiocchi gialli che si separano vengono purificati prima da alcool e poi da benzolo. Si ottengono così prismi splendenti, colorati in giallo e che sono costituiti da p-p-binitroazossibenzolo. Fonde a 192°.

Gr. 0,1090 di sostanza diedero cc. 18,5 di azoto a 23° e 746 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_8N_4O_5$
N	19,21	19,44

Nelle acque madri, da cui venne separata questa sostanza, sta sciolto un altro prodotto, molto probabilmente costituito da un miscuglio e che ancora non abbiamo studiato. Per azione prolungata dell'acido nitrico, come era da aspettarsi, anche il composto A fornisce lo stesso binitroderivato; si tratta quindi di una diversa velocità di reazione. Lo stesso composto A poi, per azione prolungata, circa 12 ore, di acido nitrico concentratissimo (1,52), fornisce un prodotto che, purificato dall'acetone, fonde a 178° e che si mostra identico al così detto m-trinitroazossibenzolo.

Gr. 0,1357 di sostanza diedero cc. 25,2 di azoto a 23° e 750 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_7N_5O_7$
N	21,13	21,02

Diverso è pure il comportamento delle due sostanze rispetto all'azione del bromo.

Sciolte in acido acetico glaciale e poi aggiungendo bromo, esse rimangono inalterate entrambe, tanto al buio quanto alla luce. Lo stesso avviene anche quando alle soluzioni si aggiunga qualche cristallino di iodio. Se invece i due prodotti A e B si mescolano prima con poco iodio, e poi vi si versa sopra del bromo, senza impiegare solvente, allora si osserva che A rimane inalterato, mentre invece B fornisce un derivato bromurato, costituito da prismi giallognoli che fondono a 199° e di cui ci riserbiamo lo studio ulte-

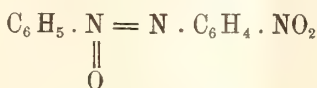
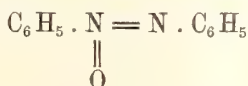
riore. A questo riguardo faremo notare, come ha trovato Wohl, che l'ordinario azossibenzolo con bromo fornisce un prodotto di addizione che perde facilmente l'alogeno: trattando invece lo stesso azossibenzolo direttamente con bromo, senza solvente, noi siamo del pari pervenuti ad un bromocomposto che fonde a 75° e che esamineremo più tardi.

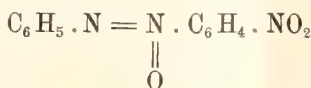
Come è noto, gli azossicomposti di Reissert [1], che senza dubbio differiscono fra di loro per differente configurazione, vengono facilmente trasformati nelle forme ordinarie per azione anche di piccole quantità di bromo.

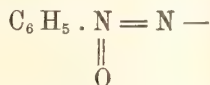
Il caso da noi esaminato rammenta fino ad un certo punto quello delle due forme del fluorenchetone, recentemente studiate da H. Stobbe [2]. La forma gialla è isomorfa con la rossa: il loro punto di fusione è molto vicino: ma, per azione dell'acido solforico concentrato, l'una viene trasformata nell'altra; le nostre invece non vengono modificate nemmeno per azione di questo reattivo. Forse nel caso nostro sarà possibile effettuare la trasformazione ricorrendo all'impiego di opportuni mezzi di ossidazione.

Se la nostra supposizione, che le forme A e B differiscano l'una dall'altra per la diversa posizione dell'atomo di ossigeno, si mostrerà esatta, allora, in base ai pochi fatti finora osservati, si potrebbe anche azzardare un'ipotesi intorno alla loro struttura più probabile. Il prodotto B infatti, nel suo comportamento, manifesta alcune analogie con l'ordinario azossibenzolo; ed infatti, al pari di questo viene facilmente alterato dalla luce, viene bromurato e nitrato; è quindi naturale l'ammettere che la molecola di B debba rassomigliare di più a quella dell'azossibenzolo:

$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N} = N . C_6H_5$$

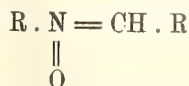
$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N} = N . C_6H_4 . NO_2$$

di quel che non lo sia il composto di Zinin:

$$C_6H_5 . N = \underset{\underset{O}{\|}}{N} . C_6H_4 . NO_2$$

Le due prime infatti, al pari della nitrosofenilidrossilammina, contengono il gruppo:

$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N} = N -$$

Come si è accennato nella Nota precedente, è molto probabile che gli azossicomposti contengano l'ossigeno sotto questa forma e non a cavallo, come

(1) Berliner Berichte XLII, 1364.
(2) Ibid., XL, 1481.

prima si ammetteva, anche per il fatto dell'isomorfismo che essi presentano con gli eteri N- fenilici delle ossime, per i quali noi proponemmo la formola [1]:

$$\begin{array}{c} R . N = CH . R \\ \| \\ O \end{array}$$

che ultimamente è stata accettata anche da Eugenio Bamberger [2].

Naturalmente, queste vedute noi le comunichiamo col massimo riserbo, giacchè solamente le ulteriori esperienze che abbiamo in corso ci permetteranno di decidere in modo sicuro a qual fatto si debba attribuire la diversità nelle due forme di azossicomposti da noi studiati.

Fisica. — *Contributo alla conoscenza del secondo spettro dell'idrogeno* [3]. Nota II di C. Porlezza, presentata dal Socio R. Nasini.

La presente Nota costituisce la prosecuzione di quella pubblicata in collaborazione col dott. G. Norzi [4]; infatti da una parte ho cercato di completare quelle regioni dello spettro che, principalmente per poca sensibilità delle lastre fotografiche impiegate, non eravamo riusciti ad ottenere che appena accennate; dall'altra ho cercato di estendere il campo delle osservazioni allora fatte, spingendomi sia al di là della H_ζ da un lato, sia oltre la H_α dall'altro. Specialmente in quest'ultima parte ho trovato conveniente impiegare lastre della ditta Wratten & Wainwright di Croydon, le quali pure mi hanno permesso di completare le osservazioni dal rosso al giallo.

Le prime indicazioni sull'esistenza di linee nella regione rossa, mi vennero fornite da una fotografia preliminare eseguita con uno spettrografo a tre prismi della casa Krüss; con una posa di circa quattro ore si ottennero evidentissime, sulla lastra fotografica, parecchie righe aventi lunghezza d'onda più elevata della H_α. Poichè di tali linee non si trova, per quanto mi consta, alcun cenno nella letteratura [5], ho subito cercato di ottenere, con lo spettrografo a reticolo già menzionato nella Nota citata, delle fotografie ben studiabili. Disgraziatamente si tratta di linee deboli, ed ho quindi dovuto prolungare le pose per molto tempo (fino a 48 ore) e senza uso di schermo che avrebbe indebolito la sorgente luminosa. Perchè non sorgano dubbî sui risultati ottenuti, faccio espressamente osservare che la mancanza di un filtro di luce atto a trattenere le radiazioni ultraviolette degli spettri di ordine

(1) Angeli, Alessandri e Mancini, questi Rendiconti (1911), vol XX, 1° sem., pag. 546.
(2) Annalen 382 (1911), pag. 88.
(3) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Pisa.
(4) Questi Rendiconti vol. XX sem. 1°, pag. 819 (1911).
(5) A dire il vero, esistono nella rappresentazione grafica che C. P. Smyth ha dato del secondo spettro dell'idrogeno (Trans. Roy. Soc. Edinb. 32, III, pag. 415-460), delle linee di rifrangibilità inferiore a quella della linea C, ma poichè è faticosissimo calcolarle, essendo

superiore, non portava, nel mio caso, alcun danno. Infatti, poichè alla regione che va da 6965 Å a 6563 Å, che è la parte da me studiata, corrisponde nello spettro del II ordine (il solo che può praticamente influire sul primo) l'altra limitata dalle lunghezze d'onda $\frac{\lambda}{2}$ cioè da 3482, 5 a 3281, 5; e poichè, d'altra parte, come risulta dalla tabella III riportata più avanti, in questa regione cade, almeno secondo le mie osservazioni, la sola linea 3295, 49 dell'idrogeno, si ha che su *una sola linea* potrà esistere dubbio.

Quanto al decidere se tali linee appartengano all'idrogeno, mi riferisco a quanto è stato detto a proposito delle nuove linee nello spettro dell'idrogeno e riportate nella Nota citata in principio: si tratta di righe deboli, facili perciò a sfuggire ad una osservazione meno che accurata; aggiungerò di più che il Geissler usato per queste ricerche forniva nelle altre regioni uno spettro identico a quello descritto nella Nota menzionata.

Nella tabella I sono esposti i risultati delle misure eseguite sulle lastre col comparatore Fuess che dà 0.001 mm.; per linee di riferimento ho assunto quelle già studiate e quindi quelle determinate da Watson; questo vale per tutte le misure riportate in questa Nota.

Tabella I.

λ	INDICAZIONI	i	λ	INDICAZIONI	i
6962,82	Non osservata precedentemente .	0	6675,11	Non osservata precedentemente .	0
6940,69	Id. id.	0	6647,19	Id. id.	0
6936,04	Id. id.	0	6643,31	Id. id.	0
6909,76	Id. id.	0	6636,48	Id. id.	1
6903,47	Id. id.	0	6633,47	Id. id.	0
6900,19	Id. id.	0	6624,84	Id. id.	1
6877,52	Id. id.	0	6623,88	Id. id.	1
6874,73	Id. id.	1	6622,82	Id. id.	1
6840,52	Id. id.	0	6620,77	Id. id.	0
6820,38	Id. id.	0	6619,24	Id. id.	0
6817,74	Id. id.	1	6617,49	Id. id.	0
6806,20	Id. id.	0	6604,57	Id. id.	1
6792,65	Id. id.	0	6600,77	Id. id.	0
6790,30	Id. id.	1	6597,58	Id. id.	0
6755,82	Id. id.	0	6595,83	Id. id.	0
6742,54	Id. id.	0	6590,90 (1)	Id. id.	1
6716,90	Id. id.	0	6585,58	Id. id.	0
6706,81	Id. id.	0	6579,73	Id. id.	0
6701,73	Id. id.	1	6572,08	Id. id.	1
6698,94	Id. id.	0	6570,11	Id. id.	1
6696,86	Id. id.	1	6566,92	Id. id.	0
6694,78	Id. id.	0	6563,05	H_α	15
6677,41	Id. id.	0			

(1) Questa linea è quella che probabilmente corrisponde alla 3295,49 dello spettro del II ordine.

---

di esse date le frequenze in pollici inglesi, nessuno degli autori successivi ha mai calcolato le righe di Smyth nè, quindi, ha tenuto conto di esse: debbo perciò limitarmi anch'io a un puro cenno di tale lavoro.

La tabella II dà le nuove osservazioni fatte nel rosso aranciato: come risulterà da essa, anche qui ho potuto riscontrare, oltre le linee trovate da Watson anche altre linee non segnalate dai precedenti osservatori.

TABELLA II.

λ	INDICAZIONI	i	λ	INDICAZIONI	i
6563,05	H_α	15	6356,83	Non osservata precedentemente .	0*d*
6553,83	Non osservata precedentemente .	1	6351,53	Id. id.	1
6550,82	Id. id.	1	6340,75		4
6546,40	Id. id.	0	6337,04	Id. id.	0
6540,77	Id. id.	1	6335,53	Osservata dal solo Watson . .	0
6532,68	Id. id.	1	6332,70	Id. id.	3
6527,63	Osservata dal solo Watson . .	2	6329,84	Id. id.	4
6522,99	Non osservata precedentemente .	0	6327,23		7
6521,08	Id. id.	0	6323,98	Non osservata precedentemente .	1
6517,99	Osservata dal solo Watson . .	2	6320,64	Osservata dal solo Watson . .	1
6512,29	Non osservata precedentemente .	0	6318,44	Non osservata precedentemente .	0
6509,86	Id. id.	0	6303,65	Osservata dal solo Watson . .	1
6502,37	Id. id.	0	6302,46	Id. id.	2
6500,12	Id. id.	0	6299,60		6
6498,10	Id. id.	0	6296,87	Non osservata precedentemente .	1
6495,92	Id. id.	0	6289,93	Id. id.	1
6487,99	Id. id.	0	6285,56		4
6475,70	Osservata dal solo Watson . .	1	6283,05	Id. id.	1
6473,92	Id. id.	1	6280,15	Id. id.	1
6468,70	Non osservata precedentemente .	0	6277,30	Osservata dal solo Watson . .	2
6465,54	Id. id.	0	6275,10		4
6456,24	Id. id.	1	6271,55		2
6452,37	Non osservata precedentemente .	1	6268,20	Id. id.	1
6448,70	Id. id.	0	6265,56	Non osservata precedentemente .	0
6445,99	Id. id.	0	6257,40	Id. id.	0
6444,61	Id. id.	0	6249,42	Osservata dal solo Watson . .	1
6441,83	Osservata dal solo Watson . .	3	6246,96	Non osservata precedentemente .	1
6438,10	Id. id.	2	6240,42	Osservata dal solo Watson . .	0
6435,02	Id. id.	2	6238,57		7
6433,80	Id. id.	1	6236,03	Id. id.	2
6431,56	Non osservata precedentemente .	0	6233,22		2
6429,57	Osservata dal solo Watson . .	1	6230,48		3
6428,36		4	6227,60	Non osservata precedentemente .	0
6425,80	Non osservata precedentemente .	0	6225,02		9
6422,03	Id. id.	0	6221,99	Osservata dal solo Watson . .	3
6418,36		1	6210,05	Non osservata precedentemente .	0
6412,09	Watson 6412,96?	1	6207,37	Id. id.	1
6405,96	Non osservata precedentemente .	1	6201,38		3
6404,53	Id. id.	1	6199,58		6
6399,71		4	6198,11	Osservata dal solo Watson . .	0
6397,42	Id. id.	1	6197,32		4
6391,35	Id. id.	1	6193,68	Non osservata precedentemente .	0
6388,13	Id. id.	1	6183,19		6
6383,20	Osservata dal solo Watson . .	2	6179,42	Id. id.	0
6380,30		3	6176,40		2
6377,59	Id. id.	1	6175,14	Osservata dal solo Watson . .	2
6372,41	Id. id.	1	6174,28		5
6370,30	Non osservata precedentemente .	1	6169,85		2
6365,07	Osservata dal solo Watson . .	2	6167,92		1
6362,67		3	6164,41		1

λ	INDICAZIONI	*i*	λ	INDICAZIONI	*i*
6161,81		4	6098,45		2
6159,82		3	6096,21		6
6155,86		3	6094,03	Osservata solo da Hasselberg (1)	2
6153,48		1	6091,16		6
6151,83		1	6084,79	Id. id. (1)	1
6148,55	Non osservata precedentemente .	0	6080,03		8
6146,30	Osservata solo da Hasselberg (1)	2	6079,28		1
6144.29		1	6074,66		2
6143,30		1	6072,33	Non osservata precedentemente .	0
6139,72		1	6070,21		8
6135,56		10	6067,96		6
6132,06	Osservata dal solo Watson . .	0	6063,54		5
6127,53		6	6056,28		2
6124.80	Non osservata precedentemente .	0*d*	6053,49	Osservata dal solo Watson . .	1
6122.01		9	6052.58		3
6119,50	Osservata solo da Hasselberg (1)	2	6048,10		2
6113,05	Id. id. (1)	1	6045,80		1
6108.19		1	6044,16	Watson 6044,80?	1
6100.75	Non osservata precedentemente .	1	6041,27		1
			6032,14		10

Nella tabella III riporto le misure eseguite nell'ultravioletto concernenti righe a lunghezza d'onda più piccola della $H\zeta = 3889,16$; in questa zona viene principalmente confermata una parte delle nuove linee trovate da Watson; dico una parte, perchè essendo il Geissler di vetro, già di per sè assorbiva l'estremo ultravioletto e non permetteva quindi misure di lunghezze d'onda molto piccole.

(1) Hasselberg 6146,80, 6119,32, 6112,94, 6094,00, 6084,85.

Tabella III.

λ	INDICAZIONI	i	λ	INDICAZIONI	i
3889,16	H_ζ	3	3809,18	Osservata dal solo Watson . .	0
3888,00	Osservata dal solo Watson . .	1	3803,17		3
3886,42	Id. id.	1	3798,05	H_θ	1
3884,32	Id. id.	1	3797,63		2
3882,19	Id. id.	1	3796,73		3
3879,73		2	3794,67	Osservata dal solo Watson . .	1
3878,79	Id. id.	1	3791,58	Id. id.	1
3878,08	Id. id.	0	3787,21	Non osservata precedentemente .	0
3877,48	Id. id.	0	3784,30	Osservata dal solo Watson . .	0
3874,95	Id. id.	0	3777,22	Id. id.	1
3874,27	Id. id.	0	3774,40	Id. id.	0
3872,54		2	3771,64		1
3871,75		3	3751,98	H_χ	1
3870,98	Id. id.	1	3341,40		0
3870,09	Id. id.	1	3732,25		1
3869,33	Id. id.	1	3704,39	Non osservata precedentemente .	0
3868,20	Id. id.	0	3702,21		2
3867,29		2	3700,20	Osservata dal solo Watson . .	1
3865,62	Osservata dal solo Watson . .	0	3690,29	Id. id.	0
3864,34	Id. id.	1	3687,55	Non osservata precedentemente .	0
3863,35		2	3684,45		3
3861,69		2	3682,20		1
3860,87	Id. id.	1	3678,20	Osservata dal solo Watson . .	0
3858,89		1	3676,97	Id. id.	0
3851,41	Id. id.	1	3674,52		2
3849,45	Id. id.	1*d*	3668,91	Non osservata precedentemente .	0
3846,28	Non osservata precedentemente .	1	3666,02	Osservata dal solo Watson . .	1
3836,59		1	3665,26	Id. id.	0
3833,22	Id. id.	0	3664,24	Id. id.	2
3824,92	Id. id.	0	3658,75	Non osservata precedentemente .	1
3822,95	Id. id.	0	3652,58	Osservata dal solo Watson . .	0
3819,56	Id. id.	0	3633,40	Osservata dal solo Ames . . .	1
3816,17	Id. id.	0		(3633,5)	
3812,90	Osservata dal solo Watson . .	1	3617,97	Non osservata precedentemente .	1
			3295,49		1

Nella tabella IV riunisco infine le piccole parti dello spettro nelle quali non si poterono allora eseguire misure esatte, rese invece possibili dalle nuove osservazioni.

TABELLA IV.

λ	INDICAZIONI	*i*
Linee da 4807,49 a 4763,96. . . .		
4807,49	Vista dal solo Watson	1
4802,14	Id. id.	0
4797,90		5
4794,11		2
4791,02		2
4789,58		1
4786,23		1
4785,03		1
4782,82	Vista dal solo Hasselberg . . .	0
4781,12		2
4777,59		2
4774,55	Id. id.	0
4770,94		1
4768,35	Vista soltanto da Watson . . .	0
4767,43	Id. id.	1
4763 96		3
Linee da 4673,26 a 4634,20 . . .		
4673,26		0
4671,46		5
4670,79	Vista soltanto da Watson . . .	1
4670,14	Id. id.	2
4669,39	Id. id.	0
4667,90		0
4667,23	Id. id.	1
4665,73		2
4662,94		5
4661,55		2*d*
4660,54		3
4658,97	Vista soltanto da Watson . . .	0
4658,02	Id. id.	1
4654,16	Id. id.	2
4653,18		4
4650,60	Id. id.	1
4649,51	Id. id.	1
4648,74	Id. id.	1
4645,48		2
4643,05	Non osservata precedentemente .	1
4640,21	Id. id.	1
4637,85	Id. id.	0
4634,77		3
4634,20		10
Linee da 4285,89 a 4253,48 . . .		
4285,89	Non osservata precedentemente .	0
4283,50	Id. id.	0*d*
4279,53	Vista soltanto da Watson . . .	0
4259,81	Non osservata precedentemente .	0
4257,87	Id. id.	0
4253,48	Vista soltanto da Watson . . .	1

Riassumendo, le mie nuove osservazioni conducono ai seguenti risultati:

1. Viene rivelata l'esistenza di nuove linee dell'idrogeno aventi lunghezza d'onda superiore a quella della H_α.

2. Vengono completate le zone dello spettro per le quali le misure riportate nella Nota precedente erano incomplete.

3. Anche in queste regioni vengono misurate linee sfuggite agli osservatori anteriori.

AGGIUNTA.

La presente Nota era già stata inviata alle stampe quando ho potuto prender visione di una Nota del sig. F. Croze pubblicata sui Comptes Rendus de l'Academie des Sciences [1] e riguardante il secondo spettro dell' idrogeno nel rosso estremo. Benchè qualcuna delle linee trovate dal detto sig. Croze

[1] Fascicolo del 6 giugno 1911, pag, 1574.

possa rientrare in quelle che ho riportato nella tabella I di questa Nota, pure i suoi risultati sono talmente diversi dai miei, sia qualitativamente, che quantitativamente, che si rende necessaria qualche osservazione. Mi limiterò a considerare detti risultati dal solo punto di vista qualitativo, poichè quantitativamente essi dipendono sia, dall'esattezza degli strumenti usati per ciò che concerne la misura delle lunghezze d'onda, sia, però entro limiti assai ristretti, da più o meno felici condizioni sperimentali per ciò che riguarda il numero delle linee presenti in una data zona dello spettro; nelle considerazioni che seguono, non mi riferisco quindi alle fotografie da me ottenute collo spettrografo a reticolo, ma a quelle eseguite con lo spettrografo Krüss a tre prismi, con una posa di circa quattro ore; questo fo allo scopo di rilevare le differenze sostanziali che si osservano tra i risultati del Croze e i miei. Nelle fotografie ultimamente menzionate si osserva che le righe aventi lunghezza d'onda superiore alla H_α si estendono *al massimo* fino a 7065 Å; al di là di questo limite la lastra non segnala *nessuna riga*, sebbene io abbia usato lastre Wratten e Wainwright sensibili fino ad 8000 Å; il sig. Croze trova invece righe fino a 8027 Å.

Ciò sarebbe, o potrebbe sembrare ancora possibile, ove le linee riportate dal Croze non fossero affette da intensità assai elevate: delle 72 linee da lui trovate non ce n'è una di intensità inferiore a 3; 23 possiedono l'intensità 5, e 32 sono d'intensità varianti fra 6 e 10. Ora io rammento, che prima del mio studio sullo spettro dell'idrogeno, molti altri ne sono stati fatti: Hasselberg, Dufour, Ames, Frost, ecc. hanno tutti fatto osservazioni su tale spettro: Watson, che è stato l'ultimo, ha cercato di fare fotografie al reticolo con lastre sensibili fino ad 8000 Å per scoprire linee dell'idrogeno nel rosso estremo [1]; orbene, egli non vi è riuscito, e dei precedenti autori nessuno parla di tali linee. È bene a questo punto notare che con le intensità da cui sono affette, le righe del Croze *devono essere visibilissime anche alla semplice osservazione oculare*; infatti p. es. le due linee dell'elio $\lambda = 7065,5$, $\lambda = 6678,4$ (Runge e Paschen [2]) che cadono nella zona di spettro in discorso hanno le intensità 6 e 5, eppure appaiono assai brillanti. Non è neanche quindi da supporre che tali linee sfuggano all'osservazione fatta con lo spettrografo a reticolo; noterò infine che quasi tutti i citati autori hanno ottenuto ii secondo spettro dell'idrogeno abbastanza brillante e completo.

È bensì vero che io nella tabella I di questa Nota riporto linee da me trovate al disopra della H_α, ma, ripeto, tali linee hanno intensità ≤ 1, e impressionano la lastra con pose assai lunghe; è quindi spiegabile come siano sfuggite agli altri osservatori; dirò di più che se non avessi eseguito

(1) Proc. Roy. Soc. London, vol. 82, serie A, pag. 192 (1909).
(2) Kayser, Handb. der Spectrosc, vol. V, pag. 519.

fotografie preliminari con lo spettrografo a prismi, non avrei pensato di ottenerle con quello a reticolo.

Dopo queste considerazioni non restano che due ipotesi da avanzare: 1) le righe del Croze sono dovute a impurezze; 2) esse linee dipendono da particolari condizioni sperimentali.

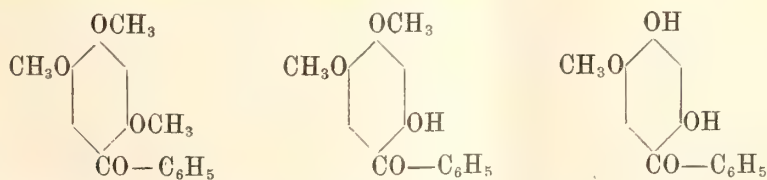
Nella 1ª ipotesi è difficile dire di qual genere sia l'impurezza; se invece è vera la 2ª, si può osservare che risulta dalla Nota del Croze che questi ha usato un capillare largo 3 mm.; è questa l'unica condizione sperimentale che, a quanto emerge da detta Nota, sia diversa da quella degli osservatori precedenti. Che tale circostanza possa da sola far ottenere risultati molto diversi è pochissimo probabile; tuttavia, siccome in tal caso sarebbe molto interessante vedere quali cambiamenti si possono avere nello spettro dell'idrogeno semplicemente mutando la larghezza del capillare, mi propongo di fare tra breve qualche esperienza in proposito.

Chimica. — *Sopra alcuni derivati dell'ossiidrochinone* [1]. Nota VI di G. Bargellini e Ermanno Martegiani, presentata dal Socio E. Paternò.

Argomento del nostro lavoro è la continuazione di una serie di ricerche sintetiche da qualche tempo incominciate in questo laboratorio per avere una più esatta conoscenza dei derivati dell'ossiidrochinone, specialmente quelli riferibili a tipi di sostanze organiche che più spesso si trovano in natura. Descriveremo in questa Nota i prodotti che abbiamo ottenuti per condensazione del cloruro dell'acido benzoico, del cloruro dell'acido anisico e del cloruro dell'acido fenilacetico coll'etere trimetilico dell'ossi-drochinone in presenza di cloruro di alluminio sublimato.

Nel primo caso si forma un etere trimetilico di un triossi-benzofenone e contemporaneamente un etere dimetilico dello stesso triossibenzofenone: da queste due sostanze per saponificazione con H Br (d = 1,47) in soluzione acetica col metodo proposto da Störmer [2] abbiamo potuto ottenere un etere monometilico del medesimo triossi-benzofenone.

A queste tre sostanze (rispettivamente isomere della metilidro-cotoina, della idro-cotoina e della cotoina che si ritrovano nelle corteccie di Coto) crediamo giusto attribuire le formule seguenti:

OCH_3	OCH_3	OH
CH_3O / \ OCH_3	CH_3O / \ OH	CH_3O / \ OH
$CO-C_6H_5$	$CO-C_6H_5$	$CO-C_6H_5$

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

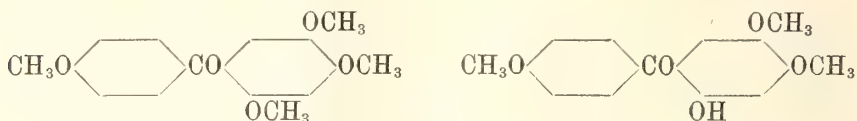
(2) Störmer, B., 41, 321 (1908).

perchè dagli esempî che si ritrovano nella letteratura chimica si può dedurre con sicurezza che ogni volta che in un anello benzenico contenente tre ossidrili o tre metossili in posizione 1-2-4-, entra una catena laterale, questa prende la posizione 5.

Nell'etere dimetilico (che nella reazione si è formato per l'azione saponificante del cloruro di alluminio sublimato) crediamo che sia libero l'ossidrile della posizione 2, per analogia con moltre altre simili reazioni in cui dal cloruro di alluminio viene saponificato l'ossimetile in posizione orto alla catena laterale, benchè alcuni tentativi che noi abbiamo fatto per trasformare questo o-ossi-chetone in una β-fenil-cumarina, siano rimasti infruttuosi.

All'etere monometilico assegnamo la formula di 5-metossi-2-4-diossi-benzofenone, perchè Störmer notò che nelle saponificazioni con HBr, gli ossimetili in posizione meta alla catena laterale vengono saponificati con grande difficoltà al contrario di quelli che stanno in posizione orto o para.

Nella condensazione dell'etere trimetilico dell'ossiidrochinone col cloruro dell'acido anisico abbiamo ottenuto un tetrametossi-benzofenone e contemporaneamente un ossi-trimetossi-benzofenone, ai quali, per ragioni analoghe a quelle sopra esposte, crediamo giusto attribuire le formule seguenti:

$$CH_3O\langle C_6H_4\rangle CO\langle C_6H_2(OCH_3)(OCH_3)\rangle OCH_3 \qquad CH_3O\langle C_6H_4\rangle CO\langle C_6H_2(OCH_3)(OH)\rangle OCH_3$$

Eseguimmo poi la condensazione del cloruro dell'acido fenilacetico con l'etere trimetilico dell'ossiidrochinone in presenza di cloruro di alluminio sublimato, ricavandone derivati della desossibenzoina e cioè, anche in questo caso, un etere trimetilico e un etere dimetilico della 2-4-5-triossi-desossibenzoina

$$\langle C_6H_5\rangle CH_2-CO\langle C_6H_2(OCH_3)(OCH_3)\rangle OCH_3 \qquad \langle C_6H_5\rangle CH_2-CO\langle C_6H_2(OCH_3)(OH)\rangle OCH_3$$

Parte sperimentale.

Reazione dell'ossiidrochinon-trimetiletere col cloruro dell'acido benzoico. — Gr. 11 di cloruro di alluminio sublimato furono posti in un palloncino munito di refrigerante a ricadere con una soluzione di gr. 11 di cloruro di benzoile in 50 c. c. di solfuro di carbonio: aggiungendo poco a poco una soluzione di gr. 11 di ossiidrochinon-trimetiletere in 50 c. c. di solfuro di carbonio, comincia ad avvenire la reazione con svolgimento di HCl. La reazione però non è molto vivace: lasciando il palloncino a temp. ordin. e agitando spesso, continua per molti giorni, mentre il cloruro di alluminio si trasforma poco a poco in una massa pastosa rossa. Poichè no-

tammo che si ottengono i medesimi prodotti dalla reazione, sia facendola avvenire a freddo, sia accelerandola con leggero riscaldamento a b. m. credemmo in generale preferibile riscaldare senz'altro a b. m. Dopo circa 6 ore non si sviluppa più HCl e la reazione si può considerare finita. Si decanta allora il solfuro di carbonio che contiene disciolte piccole quantità di cloruro di benzoile e di ossiidrochinon-trimetiletere che non hanno preso parte alla reazione [1] e si decompone con acqua fredda acidulata con acido cloridrico la massa pastosa rosso-bruna che resta aderente alle pareti del palloncino. Si ottiene così un olio pesante rossastro che dopo breve tempo diventa solido: si separa per filtrazione e si lava, oppure si estrae con etere che si fa poi distillare. Il prodotto della reazione così ottenuto è costituito da una mescolanza di trimetossi-benzofenone e ossi-dimetossi-benzofenone.

Per separarli si riscalda per breve tempo a b. m. questa mescolanza con una soluzione di idrato sodico, in cui si scioglie soltanto l'ossi-dimetossi-benzofenone. La soluzione alcalina si estrae poi una volta o due con etere (per portarle via un po' di trimetossi-benzofenone che può essere rimasto disciolto nell'acqua), e infine vi si fa passare una corrente di CO_2 che fa separare l'etere dimetilico del triossi-benzofenone sotto forma di scagliette gialle brune. Questi due composti così separati allo stato greggio furono purificati come qui sotto descriveremo. Da 11 gr. di ossiidrochinon-trimetiletere si hanno in media 7 gr. di etere trimetilico e gr. 2,5 di etere dimetilico.

2-4-5-trimetossi-benzofenone. — Nell'acqua fredda è pochissimo solubile mentre vi si discioglie discretamente a caldo e per raffreddamento si deposita cristallizzato in aghetti leggermente giallognoli. Si scioglie molto facilmente nell'alcool, nel benzolo e nell'acetone dalla cui soluzione si deposita ben cristallizzato per aggiunta di acqua fino a intorbidamento. Si discioglie nell'acido solforico conc. con colorazione gialla aranciata.

Questo trimetossi-benzofenone fu purificato facendolo cristallizzare più volte dall'acqua bollente: l'ottenemmo infine in aghetti che hanno sempre un leggero colorito giallognolo, fusibili a 97°.

La sostanza, seccata in un essiccatore ad acido solforico nel vuoto fino a peso costante, dette all'analisi i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2404	: CO_2 gr.	0,6215 :	H_2O gr.	0,1275
Donde per cento Trovato:	C	70,50 :	H	5,89
per $C_{16}H_{16}O_4$ Calcolato:	C	70,58 :	H	5,88

Fenilidrazone. — A gr. 1 di trimetossi-benzofenone sciolto in 10 c. c. di alcool fu aggiunta una soluzione di gr. 0,4 di fenilidrazina in poco acido

[1] Aggiungendo infatti a questa soluzione solfocarbonica un po' di cloruro di alluminio sublimato e riscaldando a b. m. si svolge HCl, e il cloruro di alluminio si trasforma nella solita pasta rossa, dalla quale si può ricavare altro prodotto della reazione.

acetico diluito. La mescolanza fu riscaldata a b. m. per circa 6 ore finchè, dopo aver fatto svaporare l'eccesso di alcool, cominciò a depositarsi il fenil-idrazone bianco cristallino. Dopo raffreddamento fu filtrato e purificato facendolo cristallizzare più volte da molto alcool bollente nel quale anche a caldo è poco solubile. L'ottenemmo in scagliette bianche fusibili a 178-179°.

Dette all'analisi i seguenti risultati:

gr. 0,2065 di sostanza dettero c. c. 14,4 di N misurati a 758 mm. e 22°.

Donde per cento

	Trovato	Calcolato per $C_{22}H_{22}O_3N_2$
N	7,84	7,73

È insolubile nell'acqua, discretamente solubile nel benzolo e nell'acetone, un po' più nel cloroformio.

Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla verdastra.

2-ossi-4-5-dimetossi-benzofenone. — Si scioglie facilmente nell'alcool, nel benzolo, nel cloroformio e anche nell'acqua bollente: per averlo puro è meglio discioglierlo nell'alcool caldo ed aggiungere acqua fino a intorbidamento: si deposita a freddo in cristallini prismatici appiattiti gialli un po verdastri. La sostanza pura fonde a 106-107°. Con acido solforico conc. dà colorazione gialla aranciata. La soluzione alcoolica si colora con cloruro ferrico in verde giallastro.

Seccata a 100° fino a peso costante, dette all'analisi i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2463	: CO_2 gr. 0,6319	: H_2O gr. 0,1157	
Donde per cento Trovato:	C 69,97	: H	5,22
per $C_{15}H_{14}O_4$ Calcolato:	C 69,76	: H	5,42

Questo etere dimetilico del triossi-benzofenone si può ottenere anche dall'etere trimetilico precedentemente descritto, riscaldando a b. m. per alcune ore la sua soluzione nel solfuro di carbonio con un egual peso di cloruro di alluminio sublimato e decomponendo poi con acqua la massa pastosa rossastra che è il prodotto della reazione.

Inversamente questo etere dimetilico si può trasformare in etere trimetilico riscaldandolo con ioduro di metile e idrato potassico oppure, più comodamente, aggiungendo solfato dimetilico alla sua soluzione nel metilato sodico. Queste due reazioni dimostrano gli stretti rapporti che esistono fra questi due composti, eteri dello stesso triossi-benzofenone.

Acetilderivato. — Una mescolanza di gr. 3,6 di etere dimetilico, gr. 7,2 di acetato sodico fuso e c. c. 36 di anidride acetica fu riscaldata a ricadere per alcune ore con una piccola fiamma. Il prodotto della reazione fu trattato con acqua in eccesso e riscaldato poi a b. m.: restò insolubile una sostanza scura resinosa.

Questa fu fatta cristallizzare più volte dall'alcool diluito da cui infine riuscimmo ad ottenere una sostanza pura cristallizzata in aghetti leggermente giallognoli fusibili a 108-110°. Questa sostanza è facilmente solubile nell'alcool, solubilissima in benzolo, in cloroformio e in acetone, poco solubile nell'acqua anche bollente. Con acido solforico conc. dà colorazione gialla aranciata.

Questo acetilderivato puro fu seccato a 100° fino a peso costante e analizzato:

Sostanza gr. 0,2382	: CO_2 gr. 0,5935	: H_2O gr.		0,1153
Donde per cento Trovato:	C	67,96	: H	5,32
per $C_{17}H_{16}O_5$ Calcolato:	C	68,00	: H	5,33

Riscaldando anche per 43 ore l'etere dimetilico del triossi-benzofenone con acetato sodico e anidride acetica ottenemmo sempre *soltanto* questo acetilderivato, senza mai poter osservare la formazione di un prodotto di condensazione cumarinico. Anche riscaldando l'acetilderivato con anidride acetica e poco cloruro di zinco fuso, riottenemmo l'acetilderivato inalterato.

2-4-diossi-5-metossi-benzofenone. — Gr. 5 di trimetossi-benzofenone furono disciolti in 25 c.c. di acido acetico glaciale, e alla soluzione furono aggiunti 40 c. c. di H Br (d = 1,47). Il liquido fu riscaldato con una piccola fiamma in un palloncino con refrigerante a ricadere. Dopo tre ore di riscaldamento, il liquido che era diventato rosso bruno, restando sempre limpido, fu gettato in 150 c. c. di acqua: si depositò subito una sostanza giallastra di aspetto cristallino.

Questa sostanza è pochissimo solubile nell'acqua anche bollente; si scioglie facilmente nell'alcool e nell'acido acetico, discretamente nell'acetone e nel benzolo, poco nel cloroformio. Fu purificata facendola cristallizzare dall'acido acetico per aggiunta di acqua e infine sciogliendola nell'alcool caldo; per raffreddamento si deposita in aghetti gialli fusibili a 183-185°.

Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla aranciata. La sua soluzione alcoolica si colora in verde giallastro col cloruro ferrico.

La sostanza fu seccata a 100° e analizzata:

Sostanza gr. 0,2411	: CO_2 gr. 0,6063	: H_2O gr.		0,1083
Donde per cento Trovato:	C	68,58	: H	4,99
per $C_{14}H_{12}O_4$ Calcolato:	C	68,85	: H	4,91

Trattando nella stessa maniera con H Br il 2-ossi-4-5-dimetossi-benzofenone in soluzione acetica, si ottiene lo stesso 2-4-diossi-5-metossi-benzofenone.

Reazione dell'ossiidrochinon-trimetiletere col cloruro dell'acido anisico. La reazione fu eseguita in soluzione nel solfuro di carbonio nelle condizioni precedentemente descritte per la condensazione col cloruro di benzoile,

usando invece 10 gr. di ossiidrochinon-trimetiletere, gr. 11 di cloruro dell'acido anisico e gr. 10 di cloruro di alluminio sublimato.

La massa pastosa di color rosso aranciato, che è il prodotto della reazione fu decomposta con acqua fredda e poco acido cloridrico; rimase insolubile una sostanza oleosa rossastra che dopo breve tempo solidificò, la quale è una mescolanza di etere tetrametilico e di un etere trimetilico del 2-4-5-4'-tetraossi-benzofenone. Dopo aver separato per filtrazione questo prodotto greggio della reazione, i suoi componenti furono separati riscaldandolo per breve tempo a b. m. con una soluzione diluita di idrato sodico. Così rimase indisciolto l'etere tetrametilico. mentre l'etere trimetilico passò in soluzione dalla quale lo facemmo precipitare con una corrente di CO_2.

2-4-5-4'-tetrametossi-benzofenone. — Fu purificato facendolo cristallizzare più volte nell'alcool bollente da cui si deposita in polvere cristallina bianca leggermente giallognola fusibile a 122-124°.

Dette all'analisi i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2299	: CO_2 gr.	0,5702	: H_2O gr.	0,1224
Donde per cento Trovato:	C	67,61	: H	5.91
per $C_{17}H_{18}O_5$ Calcolato:	C	67,54	: H	5,99

La sostanza si scioglie facilmente nel benzolo, nel cloroformio e nell'acetone. Con acido solforico conc. dà colorazione gialla aranciata.

Fenilidrazone. — Fu preparato in maniera identica a quella precedentemente descritta per il fenilidrazone del trimetossi-benzofenone. Il prodotto greggio della reazione fu purificato facendolo cristallizzare dall'alcool bollente, nel quale anch'esso è poco solubile. Fonde a 173-174°.

Dette all'analisi i seguenti risultati:

gr. 0,2105 di sostanza dettero c. c. 14,2 di N misurati n 757 mm. e 25°. Donde per cento

	Trovato	Calcolalo per $C_{23}H_{24}O_4N_2$
N	7,45	7,14

Questo fenilidrazone è una polvere cristallina insolubile nell'acqua, facilmente solubile nell'alcool, nel benzolo, nel cloroformio e nell'acetone. Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione verde.

4-5-4'-trimetossi-2-ossi-benzofenone. — Fu purificato facendolo cristallizzare dall'acqua bollente contenente un poco di alcool. Aghetti gialli. Fonde a 127-128°.

La sostanza fu seccata a 100° fino a peso costante e analizzata:

Sostanza gr. 0,2433	: CO_2 gr.	0,5937	: H_2O gr.	0,1245
Donde per cento Trovato:	C	66,55	: H	5,68
per $C_{16}H_{16}O_5$ Calcolato:	C	66,66	: H	5,55

La sostanza si scioglie facilmente nell'alcool, nel benzolo, nel cloroformio e nell'acetone. La sua soluzione alcoolica si colora in verde giallastro col cloruro ferrico. Con acido solforico conc. dà colorazione aranciata.

Reazione dell'ossiidrochinon-trimetiletere col cloruro dell'acido fenilacetico. — Anche questa condensazione fu eseguita in soluzione nel solfuro di carbonio nelle condizioni precedentemente descritte per la condensazione col cloruro di benzoile, usando gr. 6 di ossiidrochinon-trimetiletere, gr. 6 di cloruro dell'acido fenilacetico e gr. 8 di cloruro di alluminio sublimato. La massa pastosa di color verde che è il prodotto della reazione fu decomposta con acqua fredda e poco acido cloridrico; rimase insolubile un olio pesante giallastro che fu estratto con etere.

Il residuo della distillazione dell'etere fu fatto digerire per un'ora circa con una soluzione diluita di idrato sodico, e questa soluzione fu poi estratta con etere.

L'etere, fatto distillare, lasciò un residuo di etere trimetilico della 2-4-5-triossi-desossibenzoina, mentre nella soluzione alcalina restò disciolto l'etere dimetilico corrispondente, che fu separato per azione dell'anidride carbonica ed estratto con etere.

2-4-5-trimetossi-desossibenzoina. — Fu purificato facendolo cristallizzare più volte dall'alcool diluito. Giungemmo così ad ottenerlo in foglie bianche fusibili a 76-77°. La sostanza fu seccata nel vuoto su acido solforico fino a peso costante e analizzata:

Sostanza gr. 0,2352	: CO_2 gr. 0,6161	: H_2O gr.	0,1289
Donde per cento Trovato:	C 71,44	: H	6,09
per $C_{17}H_{18}O_4$ Calcolato:	C 71,32	: H	6,28

La sostanza è solubilissima nel cloroformio, nel benzolo, nell'acetone, meno nell'alcool. Si scioglie anche nell'acqua bollente, ma non si può ottenere da essa ben cristallizzata. Con acido solforico conc. dà colorazione aranciata.

Fenilidrazone. — Fu preparato in condizioni analoghe a quelle descritte per i precedenti fenilidrazoni. Questo fenilidrazone però non si deposita quando si fa svaporare l'eccesso di alcool e conviene farlo precipitare per aggiunta di acqua. Fu purificato facendolo cristallizzare dall'alcool diluito da cui si deposita come polvere cristallina giallognola fusibile a 142-143°.

Dette all'analisi i seguenti risultati:

gr. 0,2014 di sostanza dettero c. c. 13,2 di N misurati a 756,5 mm. e 24°. Donde per cento

	Trovato	Calcolato per $C_{23}H_{24}O_3N_2$
N	7,60	7,44

Questo fenilidrazone è insolubile nell'acqua, facilmente solubile in alcool, benzolo, cloroformio, acetone. Con acido solforico conc. dà colorazione giallo verdastra.

4-5-dimetossi-2-ossi-desossibenzoina. — Fu purificato facendolo cristallizzare dall'alcool diluito, da cui potemmo infine ottenerlo in foglie bianche fusibili a 94°. La sostanza fu seccata nel vuoto su acido solforico fino a peso costante e analizzata:

Sostanza gr. 0,2020	: CO_2 gr.	0,5210	: H_2O gr.	0,1077
Donde per cento Trovato:	C	70,34	: H	5,92
per $C_{16}H_{16}O_4$ Calcolato:	C	70,58	: H	5,88

La sostanza è poco solubile nell'acqua anche bollente, molto facilmente solubile nell'etere, acetone, cloroformio, alcool, benzolo; a caldo si scioglie un poco anche nell'etere di petrolio. La sua soluzione alcoolica si colora in verde col cloruro ferrico. Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla verdastra.

Chimica. — *Azione del cloruro di nitrosile sull'essenza del « Bupleurum fruticosum ». Nitrosocloruri* [1]. Nota di L. Francesconi e E. Sernagiotto, presentata dal Corrisp. L. Balbiano.

I primi tentativi per ottenere dei composti dall'essenza del *Bupleurum fruticosum*, per mezzo dell'azione del cloruro di nitrosile, furono fatti nello scorso anno da uno di noi e G. Sanna (Gazz. Chim. It.).

In questi tentativi si seguì principalmente il metodo indicato dal Wallach (Ann., 253, pag. 110), al quale si portarono anche varie modificazioni; ma il prodotto della reazione non si riuscì ad isolare che in minima quantità, perchè si decomponeva subito, dando luogo, fra l'altro, alla formazione di un composto carbonilico, di formola $C_{10}H_{14}O$, il cui semicarbazone fondeva a 197-198°.

Si attribuì questo insuccesso all'imperfetto frazionamento dell'essenza integrale, nella quale tutto faceva prevedere un grande numero di componenti, e probabilmente la presenza di più terpeni. D'altra parte, non si poteva fare a pressione ordinaria la distillazione frazionata di grandi masse di essenza, per la rapida polimerizzazione del suo costituente principale, nè cogli apparecchi finora in uso si poteva eseguire nel vuoto, perchè si prestano solo per piccole quantità; fu perciò da noi ideato e costrutto un apparecchio (Rend. Acc. Lincei), che ci permise di ottenere l'intento, cioè di di-

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Cagliari.

stillare in una sola operazione, nel vuoto, da 4 a 5 litri di essenza, ricavandone un numero molto grande di frazioni senza interrompere mai l'operazione.

Dividemmo l'essenza, coobando opportunamente, in 17 frazioni, delle quali furono bene definite le costanti fisiche e chimiche (vedi Nota antecedente).

Il tentativo su accennato, ed altri, furono da noi ripresi quest'anno, operando sulle singole frazioni, nel dubbio che nelle prove antecedenti non si fossero ottenuti dei composti cristallini, per aver agito sopra dei miscugli di numerosi componenti; ma le prove col cloruro di nitrosile, ripetute col metodo del Wallach usato per il carvene, su qualcuna delle frazioni, non ci dettero migliori risultati delle precedenti.

Infatti, disciolti 5 cmc. di essenza in 12 cmc. di acido acetico, si addizionarono dapprima con 7 cmc. di nitrito di amile, indi, raffreddati con un forte miscuglio frigorifero, vi si fecero gocciolare 12 cmc. di un miscuglio a volumi eguali di acido acetico glaciale e di acido cloridrico concentrato, agitando continuamente, per tutta la durata dell'operazione.

Aggiungendo poi 5 cmc. di alcool etilico, si ebbe sempre la precipitazione di una piccolissima quantità di nitrosocloruro (gr. 0,05), bianco, minutamente cristallino, dal punto di fusione 91-92°.

Questo, all'aria, si altera dando una materia rossastra, di odore ricordante quello delle cimici selvatiche.

Sul filtrato, che dapprima è verde, come pel carvene, ma rapidamente diventa rosso, con forte sviluppo di gas e riscaldamento notevole, si fecero varî tentativi per ottenere l'isolamento dell'eventuale prodotto della reazione, ma si ottenne sempre un prodotto rossastro, vischioso, di odore simile a quello del nitrosocloruro in decomposizione.

Non potendo quindi attribuire ancora all'incompleto frazionamento il risultato negativo della operazione, tentammo ancora col modificare il metodo del Wallach, e solo dopo varie prove riuscimmo ad ottenere quantità notevoli di precipitato bianco, minutamente cristallino, che era il nitrosocloruro cercato.

Nel nostro metodo furono semplicemente aboliti l'acqua e l'acido acetico e fatta l'azione del cloruro di nitrosile in soluzione alcoolica, come appresso descriviamo.

Cmc. 5 di essenza vengono sciolti in 20 cmc. di alcool, ed al miscuglio si aggiungono, come al solito, cmc. 7 di nitrito di amile, o cmc. 11 di nitrito di etile.

Nel miscuglio, *molto bene raffreddato*, e mantenuto in costante agitazione, si fanno gocciolare cmc. $8^1/_2$-9 di alcool a 96°, saturato a temperatura ordinaria con HCl secco, che volta a volta si deve titolare, ed aggiungere in quantità equivalente a quella dell'acido cloridrico acquoso impiegato dal Wallach. Quando circa da $^1/_4$ a $^1/_3$ dell'acido cloridrico è aggiunto, il nitro-

socloruro comincia a separarsi dalla massa. A reazione finita, si aggiungono nel miscuglio 15 cmc. di alcool freddo e si lascia il tutto ancora nel miscuglio frigorifero, agitando la massa per altri 10-15 minuti. In tal modo si aumenta la resa in prodotti cristallini, che varia da grammi 0,4-0,5 a 1,25, a seconda delle frazioni usate, per cmc. 5 di essenza.

La resa non varia sostituendo l'alcool metilico all'etilico ed è uguale col nitrito di amile o di etile.

Questo metodo fu da noi usato parallelamente per il carvene e per l'essenza, comparativamente col metodo del Wallach; ma, mentre quest'ultimo pel carvene dà ottimi risultati, e risultati negativi per la nostra essenza, il metodo da noi seguìto dà buoni risultati colla nostra essenza e meno buoni per il carvene, poichè da 5 cmc. di carvene, col metodo di Wallach, si ottengono gr. 5 di nitrosocloruro, mentre coll'acido cloridrico alcoolico se ne hanno solo due.

Azione del cloruro di nitrosile sulle diverse frazioni dell'essenza. — L'azione del cloruro di nitrosile colla nostra modificazione, fu fatta simultaneamente sulle diverse frazioni dell'essenza. I risultati furono simili, variando solo la resa in prodotto cristallizzato.

Questa va crescendo col progredire delle frazioni.

Infatti, per ogni 5 cmc. di essenza si ebbe:

Fraz. N.	Potere rotat.	Grammi di nitrosocloruro raccolti
1	+ 53°,37	0,4740
4	+ 48°,32	0,6592
8	+ 39°,94	1,0162
12	+ 30°,01	1,2667 .

Notiamo in proposito, come i poteri rotatorii di queste frazioni vanno decrescendo dalla prima alla 17ª, ma non possiamo ancora dire quale rapporto vi sia fra questo dato e la resa.

Studio preliminare del nitrosocloruro. — Il nitrosocloruro da noi preparato ha l'aspetto del tutto simile a quello del carvene, del pinene, ecc. Preparato di fresco, è bianco, debolmente azzurro, leggero, minutamente cristallino. È solubilissimo in cloroformio, poco negli altri solventi, specialmente nell'alcool etilico e metilico. Quantunque quasi insolubile nell'alcool etilico, ha per questo una specie di affinità fisica, giacchè se ne imbeve al punto da esser difficile avernelo completamente esente, anche lasciandolo a lungo in corrente di aria e nel vuoto.

In queste condizioni si altera dapprima rapidamente, ma l'alterazione poi si arresta o procede molto lentamente, lasciando un prodotto rossastro,

abbastanza stabile. Quando non è ben lavato si altera molto più rapidamente, diventa rossastro e pastoso, assumendo il disgustoso odore su ricordato.

A volte invece diventa rosso bruno ed assume allora un odore più penetrante e disgustoso, del tutto dissimile dal precedente.

Le soluzioni cloroformiche, specialmente se contengono un poco di alcool, in poche ore diventano rosso-brune, assumendo il solito odore.

Per questa sua alterabilità, riesce difficile fissare con esattezza le proprietà fisiche del prodotto integrale.

Proprietà fisiche. — Il punto di fusione del nitrosocloruro greggio varia notevolmente collo stato di purezza. Esso va da 80° a 97°, fissandosi per lo più fra i 92° e i 94°.

Si decompone molto rapidamente quando è riscaldato, quasi con esplosione, e lascia un liquido rossastro, del solito odore. Nella decomposizione così determinata, si sviluppa acido cloridrico; nel residuo pastoso resta del cloruro ammonico.

Il potere rotatorio del nitrosocloruro greggio delle varie frazioni, come si trova dopo averlo seccato comparativamente sopra acido solforico e paraffina, è, in soluzione cloroformica, il seguente:

N.	Potere rotat. frazione	Concentr.	Deviaz. col tubo di 200 mm.	Potere rot. specifico.
1	+ 53°,37	1,90	— 7°,70	— 202°,63
4	+ 48°,32	1,86	— 7°,70	— 206°,98
8	+ 39°,44	1,82	— 7°,42	— 203°,84
12	+ 30°,01	1,93	— 8°,13	— 210°,60
17	+ 19°,01	3,73	14°,64	— 196°,2

Come si vede, l'esame dei poteri rotatorii, come pure il fatto che il punto di fusione è costante, ci portano a concludere che si tratti sempre dello stesso nitrosocloruro o dello *stesso miscuglio di nitrosocloruri*, non ostante si parta da frazioni che differiscono per potere rotatorio. Notevole pure il fatto, che da frazioni destrogire, si giunga sempre a nitrosocloruri levogiri, l'opposto cioè di quanto avviene per il carvene.

Scissione del nitrosocloruro integrale. — Come è noto, il Wallach dimostrò che, partendo da un solo terpene, destro o levogiro (Limonene, Fellandrene α e β ecc.), si formano normalmente, col cloruro di nitrosile o coll'acido nitroso ecc., due composti, stereoisomeri, α e β, che differiscono solo per le proprietà fisiche, cioè per punto di fusione, potere rotatorio, solubilità specifica in cloroformio, acetone ecc.

Nel nostro caso, essendo partiti da prodotti di potere rotatorio così differente, ed evidentemente da miscugli di terpeni, era ancor più probabile che il nitrosocloruro ottenuto fosse un miscuglio di due o più componenti; perciò, seguendo sistematicamente il metodo usato dal Wallach per il ni-

trosocloruro del carvene (Ann., 252, pag. 112), tentammo la divisione del nostro prodotto utilizzandone l'eventuale differenza di solubilità delle due frazioni nel cloroformio, nel modo seguente:

Si sciolgono gr. 3,5 di nitrosocloruro in 5 cmc. di cloroformio secco, facendolo digerire a freddo per qualche minuto, ed aggiungendo a poco a poco un'eguale quantità di solvente.

La massa, dapprima pastosa, diventa molle, ed allora si filtra a pressione e si lava con un poco di cloroformio e poi con alcool metilico.

Al filtrato si aggiungono cmc. 30 di alcool metilico, che precipitano rapidamente il nitrosocloruro disciolto.

Si ottengono così due frazioni, che lavate con alcool metilico e seccate, pesano rispettivamente:

gr. 1,6234 la meno solubile, che, analogamente a quanto fa il Wallach per il carvene, chiameremo β;

gr. 1,4577 la più solubile, α.

Il liquido da cui si separa l'α, è rosso, e rapidamente diventa più scuro, acquistando il solito odore.

La frazione α fonde a 101-192°; la β a 100-101°.

Al polarimetro diedero i seguenti risultati in soluzione cloroformica:

Frazione	Concentraz.	Deviazione	Potere rotat. specifico
Nitrosoclor. integr.	1,9	— 8°,70	— 202°,63
α	1,66	— 8°,14	— 245°,18
β	1,66	— 8°,63	— 259°,93

L'operazione si ripetè sopra una quantità maggiore, con procedimento perfettamente analogo. Si ottennero anche qui due frazioni, α e β, i cui poteri rotatorii sono:

Frazione	Concentraz.	Deviazione	Potere rotat. specifico
Integrale	1,53	— 6°,21	— 202°,41
α	1,521	— 7°,04	— 231°,42
β	1,528	— 7°,36	— 242°,10

L'aumento del potere rotatorio delle due frazioni anche sul prodotto greggio è da noi attribuito al fatto che questo è sempre un poco alterato, e che il prodotto di decomposizione è otticamente attivo, ma destrogiro.

Già si vede da questa prima separazione, come ci siano costantemente due frazioni che differiscono fra loro per potere rotatorio, e come la α sia meno attiva della β. Proseguendo la separazione sulle due frazioni, cioè sciogliendo in cloroformio e precipitando con alcool, più volte, si è riusciti

ad ottenere due nitrosocloruri, α e β, di diversissima solubilità e potere rotatorio:

α	$\alpha_D = -175°$	punto fus. 101-102°
β	$\alpha_D = -285°$	" " 100-101°.

Si può quindi ritenere senz'altro, che esistano, nel miscuglio di nitrosocloruri da noi preparato, *almeno* due nitrosoclururi, vicinissimi per punto di fusione, ma diversi per potere rotatorio e per la solubilità nel cloroformio.

Il nitrosocloruro meno solubile, β (p. f. 100-101°), ha un potere rotatorio più elevato di quello più solubile, α (p. f. 101-102°), al contrario di quanto avviene per il nitrosocloruro del carvene (Ann., 252, pag. 151).

Una certa differenza si nota pure nelle forme cristalline, di cui si farà a suo tempo uno studio. Da soluzioni cloroformiche, precipitando con alcool metilico, si ha la forma α cristallizzata in laminette rombiche più o meno allungate, mentre la forma β è in laminette triangolari, modificate anche in trapezoidi od in esagoni.

Ma le maggiori differenze si hanno nel potere rotatorio e nelle solubilità in cloroformio. Un grammo di α si scioglie in poche goccie di solvente, mentre la stessa quantità di β non si scioglie in una quantità quintupla di questo.

Analisi del nitrosocloruro greggio. — L'analisi del nitrosocloruro porta a dati molto vicini al calcolato per $C_{10}, N_{16}NOCl$, che dà una percentuale di cloro del 17,59.

Sostanza gr. 0,2308	$\frac{AgNO_3}{10}$	consumati cmc.
pari a Cl, 0,04119		Cl % 17,3.

Nella combustione colla calce si osserva lo sviluppo di vapori acri, a reazione fortemente alcalina.

Preparazione di grandi quantità di nitrosocloruro. — Volendo intraprendere uno studio di questo composto, e richiedendosi perciò molto prodotto, necessitava di produrlo in grande senza diminuirne la resa, condizione indispensabile, data la rapidità con cui esso si altera subito dopo la sua preparazione.

Provando la reazione sopra 10-20 cmc. e man mano crescendo fino a 200, si ottenne sempre la medesima resa; solo, l'operazione durava necessariamente più a lungo e richiedeva una energica agitazione meccanica. L'apparecchio da noi usato è molto simile a quello descritto dal Deussen (Ann., 369, pag. 1) per il nitrosocloruro del cariofillene.

L'apparecchio consta di un grande vaso di vetro a pareti sottili, immerso in un recipiente circondato da materie coibenti, pieno di un forte miscuglio frigorifero, che porta a — 20° circa, con scarico d'acqua a mezzo di un sifone.

Il vaso si fissa con un anello di piombo, che gli impedisce di galleggiare o di spostarsi; ed in esso, che contiene l'essenza ed il nitrito di amile, gira rapidamente un agitatore di vetro, mosso da una piccola turbina ad acqua.

L'acido cloridrico alcoolico vi gocciola a mezzo di un robinetto e prima passa per un lungo serpentino, immerso pure in un miscuglio frigorifero, che lo riceve da un sovrapposto recipiente. Per la stessa via si fa arrivare anche l'alcool che serve, alla fine dell'operazione, alla precipitazione totale del nitrosocloruro formatosi. Per 200 cmc. di essenza l'operazione dura circa due ore. Non conviene accelerare, perchè il raffreddamento non sarebbe possibile, mentre esso ha una grandissima influenza sulla resa; nè conviene rallentare di più, per il fatto che il nitrosocloruro, che comincia a precipitare quando un terzo circa dell'acido è disceso, per una lunga permanenza nelle acque madri, comincierebbe a decomporsi.

Con questo metodo la resa è presso a poco la medesima. Per 200 cmc. di essenza, si usarono:

Nitrito di amile. . . .	cmc.	280
Alcool solvente	"	500
Acido cloridrico alcoolico .	"	360
Alcool per precipitare . .	"	200

I cmc. 360 di alcool cloridrico corrispondevano a 240 di acido cloridrico acquoso. Dalla 12ª frazione, che ci servì principalmente, avendone una proporzione maggiore rispetto alle altre, si ottennero circa 50 grammi di nitrosocloruro secco.

Chimica. — *Influenza degli auxocromi su la fototropia* (¹). Nota di M. Padoa e L. Santi, presentata dal Socio G. Ciamician.

In questi ultimi tempi è stato notato che quegli stessi gruppi che determinano il colore o ne aumentano l'intensità (auxocromi), esercitano anche una influenza su altre proprietà, quali la luminescenza e la fluorescenza (²). Per questa ragione abbiamo pensato di ricercare se l'introduzione di auxocromi nelle sostanze fototrope abbia qualche influenza sulla comparsa o sulla intensità della fototropia.

(¹) Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica generale della R. Università di Bologna.

(²) Cfr. H. Kauffmann, *Ueber den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei chemischen Verbindungen* (Stuttgart, 1904); *Die beziehungen zuischen Fluorescenz und chemischer Konstitution* (Stuttgart, 1906); *Die Auxocrome* (Stuttgart, 1907). H. Ley, *Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution* (Leipzig, 1911).

Già da osservazioni fatte in precedenza [1] si poteva trarre qualche deduzione in proposito. Gli idrazoni di aldeidi che contengono auxocromi presentano una fototropia in generale più intensa di quelli di aldeidi che non ne contengono. Questo fatto è ancor più manifesto negli osazoni di dichetoni. Così noi vediamo che il β-naftilidrazone della anisaldeide è più fototropo del corrispondente idrazone della benzaldeide; il p-totilidrazone del piperonalio è molto più fototropo di quello della benzaldeide, e così via. Per gli osazoni poi si osserva che quasi tutti quelli del piperile e dell'anisile sono assai sensibili alla luce, mentre che quelli del benzile non lo sono che poco o affatto.

Inoltre sembra avere importanza anche qui la *posizione* degli auxocromi: e così sono più fototropi gli idrazoni dell'aldeide anisica (OCH_3 in posizione *para*) di quelli dell'aldeide salicilica (OH in posizione *orto*). È nostra intenzione estendere le ricerche in questo senso.

Per ora abbiamo voluto esaminare l'effetto prodotto dall'introduzione di un auxocromo nel gruppo idrazinico. È noto che l'*ossidrile* è un forte auxocromo, e però sarebbe stato desiderabile per noi adoperare un'idrazina proveniente da un amidofenolo; ma tali idrazine sono assai poco stabili, e abbiamo preferito impiegare per ora una idrazina contenente l'*ossimetile* (che pure agisce come auxocromo), e precisamente l'*anisidrazina*:

$$CH_3O\langle C_6H_4 \rangle NH.NH_2$$

Dal confronto degli otto anisidrazoni preparati con i corrispondenti fenilidrazoni, risultano alcune irregolarità: infatti, ad anisidrazoni fototropi corrispondono talora fenilidrazoni non fototropi, e viceversa. In linea generale però si può notare negli anisidrazoni un lieve indebolimento del fenomeno e soprattutto una maggior lentezza nel retrocedere all'oscuro. Fa eccezione l'anisidrazone del cuminolo che retrocede con velocità quasi simile a quella di coloramento alla luce solare diretta.

Questi studî verranno continuati con altri auxocromi, ed estesi anche agli osazoni.

Parte sperimentale.

Preparazione dell'anisidrazina. — Questa base è già stata preparata e descritta col nome di p-metossifenilidrazina da J. Altschul [2]. Questo autore l'ha ottenuta con lo stesso metodo che gli aveva prima servito a pre-

[1] Questi Rendiconti: 1909, II, 269, 559; 1910, I, 489, II, 193 (M. Padoa e F. Graziani); 1910, II, 302; 1911, I, 675 (M. Padoa e L. Santi).

[2] Berichte, XXV, 1842 (1892).

parare la p-metossifenilidrazina, ossia diazotando l'anisidina, trasformando il sale diazoico ottenuto in p-metossidiazobenzolsolfonato sodico mediante soluzione alcalina di solfito sodico, riducendo con polvere di zinco e acido acetico a p-metossifenilidrazinsolfonato, e infine scindendo quest'ultimo mediante acido cloridrico alcoolico. L'A. otteneva in questo modo il cloridrato dell'anisidrazina. Noi però abbiamo trovato che si può ottenere un rendimento molto soddisfacente, oltre ad una maggior rapidità di preparazione, diazotando l'anisidina e riducendo il sale diazoico con cloruro stannoso: con che si ha subito l'anisidrazina sotto forma di clorostannato, da cui è facilissimo ottenere la base con soluzione concentrata di soda caustica. Noi abbiamo eseguita la preparazione nel seguente modo:

20 gr. di anisidina, accuratamente polverizzati, sono stati versati a poco a poco agitando in una miscela di 150 cc. d'acqua e 40 cc. di acido cloridrico fumante. Nella soluzione raffreddata a 0° si è fatta cadere a goccia a goccia una soluzione di gr. 11,5 di nitrito sodico in 80 cc. d'acqua, avendo cura che la temperatura non salisse mai oltre i + 5°. Nel liquido ottenuto si è versata lentamente una soluzione fredda di 80 gr. di cloruro stannoso in 80 cc. di acido cloridrico fumante, con che si è ottenuta una poltiglia densa biancastra di clorostannato di anisidrazina. Dalla soluzione acquosa di questo sale si è spostata la base mediante un forte eccesso di idrato sodico, raffreddando per evitare un riscaldamento troppo forte. L'anisidrazina, filtrata e cristallizzata dall'etere, si presenta in magnifiche tavolette esagonali incolore, che fondono a 66° (secondo Altschul a 65°). È assai instabile.

I seguenti anisidrazoni, di cui nessuno era noto precedentemente, sono stati preparati sospendendo l'anisidrazina in acqua, sciogliendola con la quantità necessaria di acido acetico e aggiungendo a goccia a goccia l'aldeide o la sua soluzione alcoolica se essa è solida; agitando fortemente si separano gli idrazoni corrispondenti, che vengono lavati a lungo con acqua acidulata con acido acetico, e cristallizzati dall'alcool in cui sono tutti solubilissimi a caldo.

1. *Anisidrazone della benzaldeide.*

$CH_3O . C_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_5 .$

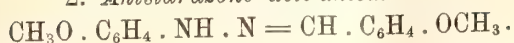
Dall'alcool cristallizza in aghetti finissimi setacei, di color giallo assai debole. Fonde a 123°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	12,39	12,43

È fototropo. Al sole, in tre o quattro minuti assume una bella colorazione rosea che scompare per riscaldamento fra 105° e 110°. Al buio si scolora completamente in sette o otto giorni, purchè lo si tenga fuori del contatto dell'aria, la quale produce alterazione.

2. *Anisidrazone dell'anisaldeide.*

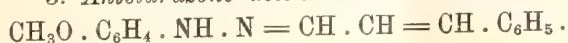
$CH_3O . C_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_4 . OCH_3$.

Dall'alcool cristallizza in squame lucenti gialle. Fonde a 126°. Questo composto si altera dopo alcuni giorni, imbrunendo.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
N °/₀	10,94	10,98

Non è fototropo.

3. *Anisidrazone dell'aldeide cinnamica.*

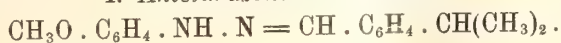
$CH_3O . C_6H_4 . NH . N = CH . CH = CH . C_6H_5$.

Dall'alcool cristallizza in aghi corti e grossi, opachi, riuniti in rosette, di color giallo intenso. Fonde a 126°,5.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
N °/₀	11,11	11,27

È fototropo. Al sole, in due o tre minuti si colora in bruno cioccolato. Il punto di scoloramento giace intorno a 70°. Al buio si scolora abbastanza rapidamente nelle prime ore: però non del tutto, perchè si altera lievemente.

4. *Anisidrazone del cuminolo.*

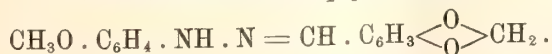
$CH_3O . C_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_4 . CH(CH_3)_2$.

Cristallizza dall'alcool in aghi fini, pieghevoli, lunghi anche oltre un cm., di color giallo chiaro. Fonde a 99°. È il meno stabile di tutti gli idrazoni di questa serie, poichè dopo ventiquattr'ore arrossa, e in due giorni è completamente trasformato in una pece rosso-bruna.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
N °/₀	10,45	10,57

È fototropo. Al sole, in due o tre minuti si colora in roseo pallido, e al buio o anche alla luce di una camera retrocede quasi altrettanto rapidamente. Per questa sua velocità di retrocessione non è possibile determinarne il punto di scoloramento.

5. *Anisidrazone del piperonalio.*

$CH_3O . C_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_3 <{}^{O}_{O}> CH_2$.

Cristallizza dall'alcool in aghetti lucenti di color giallo verdastro. Fonde a 134°-135°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	10,37	10,37

È fototropo. Al sole, in due minuti imbrunisce. Il suo punto di scoloramento si trova intorno a 110°. Al buio è lentissimo a retrocedere: occorre una quindicina di giorni perchè riacquisti la colorazione primitiva.

6. *Anisidrazone dell'aldeide p-toluica.*

$CH_3O . C_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_4 . CH_3 .$

Cristallizza dall'alcool in scagliette gialle, lucenti. Fonde a 131°.
Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11,67	11,78

Non è fototropo.

7. *Anisidrazone della vanillina.*

$CH_3O . C_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_3(OH)(OCH_3).$

Cristallizza dall'alcool in minuscoli prismetti lucenti, di color giallo pallido. Fonde a 125°-126°. È alquanto instabile, giacchè imbrunisce rapidamente dopo un giorno o due.
Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	10,30	10,22

È fototropo. Al sole, in due o tre minuti assume una bella colorazione rosea che scompare per riscaldamento fra 90° e 100°. La sopraddetta instabilità del composto impedisce di seguire lo scoloramento al buio.

8. *Anisidrazone dell'aldeide salicilica.*

$CH_3O . C_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_4 . OH.$

Cristallizza dall'alcool in magnifici aghi giallo-verdi. Fonde a 132°.
Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11,57	11,59

Non è fototropo.

Chimica. — *Ricerche sulla stricnina e brucina* [1]. Nota di R. Ciusa e G. Scagliarini, presentata dal Socio G. Ciamician.

In una Nota precedente sullo stesso argomento [2], abbiamo dimostrato che per azione del bromo sulla stricnina, sciolta in acido acetico glaciale, si ottiene un bibromuro $C_{21}H_{22}O_2N_2Br_2$. Questo bibromuro elimina con la massima facilità una molecola di acido bromidrico, e si ottiene così la ben nota monobromostricnina fondente a 222°-223°.

Da questa ultima sostanza, non si riesce ad eliminare ulteriormente acido bromidrico [3].

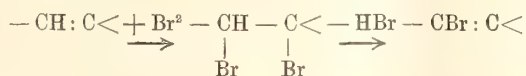
Löbisch e Schoop, per azione del bromo sulla soluzione solforica della stricnina, avrebbero ottenuto una β-monobromostricnina differente da quella fondente a 222°-223°, e che sarebbe capace di perdere acido bromidrico per azione della potassa alcoolica [4]. Ci è sembrato perciò non privo di interesse riprendere lo studio di questa β-monobromostricnina e degli eventuali prodotti di trasformazione.

Ripetendo la preparazione nel modo descritto dagli AA., noi abbiamo ottenuto una monobromostricnina identica a quella fondente a 222°-223°; non perde infatti acido bromidrico per azione della potassa alcoolica, e fornisce, sciolta in acido acetico glaciale, per azione del bromo, lo stesso per-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Bologna.

(2) Questi Rendiconti, vol. XIX, 2°, 555.

(3) Da questo fatto, noi avevamo concluso che nella stricnina dovesse trovarsi un aggruppamento $-CH:C<$, e che la monobromostricnina dovesse formarsi secondo lo schema:

$$-CH:C< + Br^2 \longrightarrow -\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}< \xrightarrow{-HBr} -CBr:C<$$

Recentemente H. Lenchs (Berichte, *43*, 2362) ha creduto che questo modo di vedere, assieme ad altre nostre considerazioni che *con la massima riserva* avevamo fatto, fosse in contraddizione con la esistenza di un doppio legame $-CH:CH-$, da lui ammesso in seguito al fatto che, per ossidazione della stricnina in soluzione acetonica con permanganato, si ottiene l'acido stricninonico bicarbossilico; tanto più che per ossidazione della monobromostricnina l'A. ottiene l'acido monobromostricninonico.

Data la complessità della costituzione della molecola della stricnina, la contraddizione non è, a nostro modo di vedere, che apparente, e noi ci proponiamo di tornare sopra l'argomento, quando alcune ricerche, che abbiamo intrapreso, saranno ultimate.

(4) Monatshefte, *6*, 855.

bromuro caratteristico $C_{21}H_{21}O_2N_2Br \cdot HBr \cdot Br_4 \cdot H_2O$, già descritto a proposito della α-monobromostricnina nella prima Nota (loc. cit.) ([1]).

Allo scopo di vedere se nella brucina era possibile scoprire la presenza dell'aggruppamento $-CH:C<$ già ammesso per la stricnina, abbiamo fatto agire il bromo sulla soluzione acetica della brucina. Nelle condizioni di esperienza in cui ci siamo messi, si ottiene un perbromuro $C_{23}H_{26}O_4N_2Br_3 \cdot H_2O$ ed una monobromobrucina isolata allo stato di cloroplatinato.

A causa della maggiore alterabilità della brucina, il rendimento in prodotti analizzabili è assai scarso.

Molto probabilmente il bibromuro che si forma in un primo tempo elimina immediatamente acido bromidrico per dare la monobromobrucina ([2]).

Allo scopo di studiare il contegno della stricnina di fronte ad alcuni reattivi, abbiamo avuto occasione di trattare la stricnina in soluzione cloridrica con clorato potassico.

Se la reazione si fa a freddo, si ottiene la tetraclorostricnina di G. Minunni ([3]), $C_{21}H_{18}O_2N_2Cl_4$, riconosciuta trasformandola nella ossima corrispondente; contemporaneamente si ottiene un'altra tetraclorostricnina amorfa, dalla quale non siamo riusciti ad ottenere alcun derivato nè con idrossilamina nè con p-nitrofenilidrazina.

Se la reazione si fa invece a caldo, si ottiene, assieme a piccole quantità di tetraclorostricnina, un'ottoclorostricnina. Questa ottoclorostricnina è priva di ogni azione stricnica come la tetraclorostricnina di Minunni (loc. cit.), e come questa è di natura chetonica, poichè fornisce un p-nitrofenilidrazone.

Per rispondere alla domanda quale sia l'origine della funzione chetonica in queste sostanze, bisognerebbe conoscere la natura della funzione del secondo atomo di ossigeno nella stricnina.

Le ipotesi che si fanno in proposito sono:

1) L'atomo di ossigeno in questione fa parte di un anello eterociclico (Tafel) ([4]);

2) La stricnina contiene un idrossile fenico (G. Minunni) ([5]).

([1]) Questa β-monobromostricnina è da togliersi dalla letteratura. Sarebbe anzi non inutile riprendere in esame i diversi alogenoderivati della stricnina e brucina descritti nella vecchia letteratura per l'importanza che essi possono avere nello studio della costituzione dei due alcaloidi; tanto più che per alcuni di questi derivati vi sono, a parer nostro, dei forti dubbî sulla loro esistenza.

([2]) Abbiamo anche studiato l'azione del bromo sull'isostricnina: su ciò sarà riferito in un'altra Nota.

([3]) G. Minunni, Gazz. Ch. It., *30*, 1°.

([4]) Annalen, *301*, 293.

([5]) Gazz. Ch. It., *30*, 1.

3) La stricnina è di natura chetonica, ma la funzione chetonica non si può manifestare per impedimenti sterici (H. Leuchs) (1).

4) La stricnina è un alcool secondario (Perkin) (2).

I risultati delle nostre esperienze porterebbero un nuovo appoggio alla seconda ipotesi, pel fatto che in generale i composti fenolici trattati nelle stesse condizioni, dànno luogo a sostanze di natura chetonica (3). Non è impossibile però che noi ci troviamo di fronte ad una reazione del tutto speciale, analoga per esempio a quella con la quale si ottiene la cincotossina dalla cinconina. Secondo noi, allo stato attuale delle conoscenze, ogni ipotesi sulla natura del secondo atomo di ossigeno della stricnina è alquanto prematura (4).

Nel corso di queste nostre ricerche abbiamo creduto utile studiare l'azione fisiologica di alcune sostanze descritte in questa e nelle Note precedenti.

I due bibromuri $C_{21}H_{32}O_2N_2Br_2$, fondenti rispettivamente a 122° e 260°, la bromostricnina (5) ed il corrispondente bibromuro, si sono dimostrati tossici in grado non inferiore alla stricnina stessa. L'ottoclorostricnina, come la tetraclorostricnina di Minunni (loc. cit.), non è affatto tossica.

Parimenti, affatto privo di ogni azione tossica si è dimostrato l'acido $C_{19}H_{22}O_6N_2$ che è stato descritto nella Nota precedente (6).

Parte sperimentale.

1) *Monobromostricnina* di Löbisch e Schoop.

La preparazione fu fatta come prescrivono gli autori, sciogliendo la stricnina in acido solforico concentrato ed aggiungendo il bromo sospeso in acido solforico: si separa il bromo che non si combina; si diluisce con acqua e si mette in libertà la base con ammoniaca. Si ottiene in questa maniera una sostanza che per il suo aspetto, solubilità e punto di fusione, è identica alla monobromostricnina fondente a 222°-223°. Un miscuglio delle due sostanze fonde alla stessa temperatura.

(1) Berichte, *41*, 1711, 4339; *42*, 770, 2494, 2681, 3067, 3703.

(2) Transactions of the Chem. Soc., 1910, *97*, 305.

(3) Annalen, *152*, 301.

(4) Nella speranza di poter avere qualche dato sulla natura dello atomo di ossigeno in questione, è stato iniziato lo studio dell'azione dei composti organo-magnesiaci sulla brucina.

(5) L'azione farmacologica della monobromostricnina è stata già studiata da Loebisch e Schoop. Monatshefle, 1885, 861.

(6) Le ricerche intorno alla tossicità di queste sostanze furono eseguite nel Laboratorio di Farmacologia della Università di Camerino dal prof. R. Luzzatto, al quale qui porgiamo i nostri ringraziamenti.

Per trattamento con bromo della soluzione in acido acetico glaciale, si ha lo stesso perbromuro $C_{21}H_{22}O_2N_2Br_6 . H_2O$ descritto nella Nota precedente a proposito della monobromostricnina.

$C_{21}H_{22}O_2N_2Br_6 . H_2O$ Calc. Br 57,76 Trov. Br 57,75; 57,83.

Come la bromostricnina P. F. 222°-223°, questa monobromostricnina non perde acido bromidrico riscaldata in tubo chiuso con potassa alcoolica.

2) *Azione del bromo sulla brucina.*

Ad una soluzione di brucina anidra, sciolta in venticinque volte il suo peso di acido acetico glaciale, si aggiunse, raffreddando con acqua, del bromo sciolto parimenti in acido acetico glaciale. Si separò immediatamente una sostanza bruna che fu prima seccata nel vuoto su potassa e poi, finamente polverizzata, estratta con alcool metilico a caldo.

La porzione insolubile in alcool metilico, fu cristallizzata dall'acido acetico glaciale.

I risultati analitici corrispondono a quelli richiesti da una sostanza della formula $C_{23}H_{26}O_4N_2Br_3 . H_2O$:

Calc.: Br 36,80 N 4,27
Trov.: Br 36,84; 36,74 N 4,43

Questa sostanza, che dall'acido acetico glaciale si ha sotto forma di aghetti giallognoli, ha tutti i caratteri di un perbromuro; assai facilmente si tratta di un perbromuro della formula $C_{23}H_{25}O_4N_2Br . HBr . Br . H_2O$. È pochissimo solubile in tutti i solventi anche a caldo; riscaldata nel tubicino a 270° non è ancor fusa. L'alcool metilico, col quale fu estratto il prodotto della reazione per raffreddamento, non lasciò depositare che quantità trascurabili di una sostanza polverulenta. Per concentrazione e per aggiunta di acido cloroplatinico, si ebbe un cloroplatinato che fu cristallizzato dall'alcool diluito.

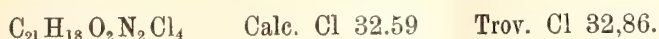
Questo cloroplatinato, all'analisi, diede dei numeri che concordano con quelli richiesti dal cloroplatinato di una monobromobrucina con una molecola di acqua. $(C_{23}H_{25}N_2O_4Br)_2 H_2PtCl_6 . H_2O$:

Calc. C 40,17 H 3,95 Pt 14,17 Cl 15,50 Br 11,64
Trov. C 39,57 H 4,00 Pt 13,87, 13,95, 14,07 Cl 15,20, 15,19 Br 11,43, 11,76.

L'acqua di cristallizzazione non si potè determinare perchè la sostanza si scompone. Questo cloroplatinato cristallizza dall'alcool diluito sotto forma di una polvere cristallina rossa; scaldata nel tubicino, si scompone senza fondere.

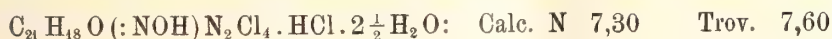
3) *Trattamento della stricnina in soluzione cloridrica con clorato potassico.*

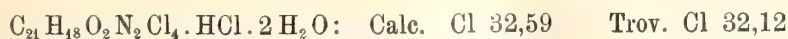
A dieci grammi di stricnina sciolti in circa duecento cc. di acido cloridrico concentrato si aggiungono, a piccole porzioni per volta, raffreddando esternamente con acqua ed agitando continuamente, dodici grammi di clorato potassico finemente polverizzato. Lentamente si separa una sostanza la cui quantità aumenta specialmente in ultimo. Finita la reazione, si lascia il miscuglio a sè per un paio d'ore, si filtra quindi alla pompa ed il precipitato si lava prima con acido cloridrico e poi abbondantemente con acqua. La sostanza che rimane sul filtro si stempera con poco alcool assoluto. Dapprima il precipitato si scioglie; quasi subito però comincia a separarsi una sostanza bianca sotto forma di polvere finissima, che, filtrata e lavata con alcool, fu cristallizzata a piccole porzioni per volta dall'acido acetico glaciale. Si ottiene così una sostanza che all'aspetto ha carattere di solubilità, ed all'analisi dimostra essere la tetraclorostricnina di Minunni:

$$C_{21}H_{18}O_2N_2Cl_4 \quad \text{Calc. Cl } 32.59 \quad \text{Trov. Cl } 32,86.$$

La sostanza fu fatta ulteriormente reagire con idrossilamina e trasformata nel cloridrato dell'ossima corrispondente, già descritta da Minunni.

A gr. 1 di sostanza sospesa in 15 cc. di alcool, si aggiunsero gr. 0,5 di cloridrato di idrossilamina e si fece bollire a ricadere.

Dopo circa un'ora la sostanza si scioglie ed il cloridrato si separa sotto forma di polvere cristallina bianchissima. Lavata con alcool bollente e seccata su acido solforico, fu sottoposta all'analisi:

$$C_{21}H_{18}O(:NOH)N_2Cl_4 . HCl . 2\tfrac{1}{2}H_2O: \quad \text{Calc. N } 7,30 \quad \text{Trov. } 7,60$$

Dall'alcool di stemperamento da cui si separa la tetraclorostricnina, per aggiunta di acqua, precipita una sostanza polverulenta che non si riuscì a cristallizzare da alcun solvente. Per purificarla l'abbiamo sciolta in alcool e precipitata con etere e seccata su acido solforico sino a peso costante. Alla analisi si dimostra isomera della sostanza precedente:

$$C_{21}H_{18}O_2N_2Cl_4 . HCl . 2H_2O: \quad \text{Calc. Cl } 32,59 \quad \text{Trov. Cl } 32,12$$

Questa sostanza è solubilissima in alcool etilico, metilico ed in acido acetico anche a freddo; insolubile in etere, benzolo e ligroina; scaldata nel tubicino, annerisce senza fondere.

Non pare reagisca nè con idrossilamina nè con p-nitrofenilidrazina. Non fu però studiata ulteriormente.

In una seconda serie di esperienze l'aggiunta del clorato potassico alla soluzione cloridrica della stricnina fu fatta senza raffreddare; pel calore che si sviluppa dalla reazione, la massa si riscalda alquanto. La sostanza che si separa è colorata in giallo. La separazione dei prodotti della reazione si eseguì stemperando la massa, precedentemente lavata con acido cloridrico e con acqua, con alcool assoluto. Dal liquido alcoolico, in questo caso, si se-

parano soltanto piccole quantità di tetraclorostricnina. Il liquido alcoolico, per aggiunta di acido cloridrico concentrato, fornisce un abbondante precipitato di una sostanza cristallina giallognola che però non si riuscì a cristallizzare da alcun solvente. Sciolta in alcool, fu riprecipitata con acido cloridrico, lavata con acido cloridrico e poi con acqua e seccata su porcellana porosa. All'analisi dà dei numeri che si avvicinano assai a quelli richiesti da una ottoclorostricnina; data la natura della sostanza, anche ripetendo il metodo di purificazione suaccennato, non si ruscì ad ottenere dei numeri migliori:

$C_{21}H_{14}O_2N_2Cl_8 . 3H_2O$: Calc. C 37,97 H 3,01 N 4,22 Cl 42,73
Trov. C 38,68, 38,28 H 3,66, 3,57 N 4,40 Cl 42,08, 41,83.

Ad ogni modo, questa formula non si può dare che con la massima riserva.

La sostanza si presenta sotto forma di una polvere cristallina giallognola, solubilissima in alcool, etere, cloroformio ed acido acetico; poco solubile in benzolo; insolubile in acqua. Si scioglie negli alcali, con colorazione rosso-scura; non si scioglie nei carbonati. Riscaldata nel tubicino, annerisce senza fondere.

Trattata in soluzione acetica con acetato di p-nitrofenilidrazina, fornisce un p-nitrofenilidrazone sotto forma di una polvere color arancio. Da una determinazione di azoto eseguita sulla sostanza „purificata, sciogliendola in alcool e precipitandola frazionatamente con acqua, si deduce che ha reagito con una molecola di p-nitrofenilidrazina.

$C_{21}H_{14}N_2OCl_8 . 3H_2O : N_2HC_6H_4NO_4$: Calc. N 8,76 Trov. N 9,18

Queste ricerche saranno continuate.

Chimica. — *L'analisi termica nei sistemi quaternari* (¹). Nota I di N. Parravano e G. Sirovich, presentata dal Socio E. Paternò.

In questo primo lavoro incominciamo ad occuparci dei sistemi quaternari in cui i quattro componenti non formano nè composti nè cristalli misti, e indichiamo sommariamente, per ragioni di spazio, una delle vie che può portare a stabilirne il diagramma. In lavori successivi continueremo a mostrare che nel caso che c'interessa è possibile immaginare altri metodi oltre quello che qui proponiamo, e discuteremo anche casi più complicati. Abbiamo poi in corso esperienze sulle leghe quaternarie di Pb, Bi, Cd, Sn per confermare i risultati della discussione che intraprendiamo a fare.

(¹) Lavoro eseguito nelll'Istituto chimico della R. Università di Roma.

La rappresentazione grafica di un sistema a quattro componenti può farsi a mezzo di un tetraedro regolare [1]: i vertici di questo rappresentano i componenti, gli spigoli i sistemi binari, le faccie i ternari, i punti interni tutti i possibili miscugli quaternari. La composizione di questi è data dai valori delle perpendicolari abbassate da ogni punto interno sui lati del tetraedro.

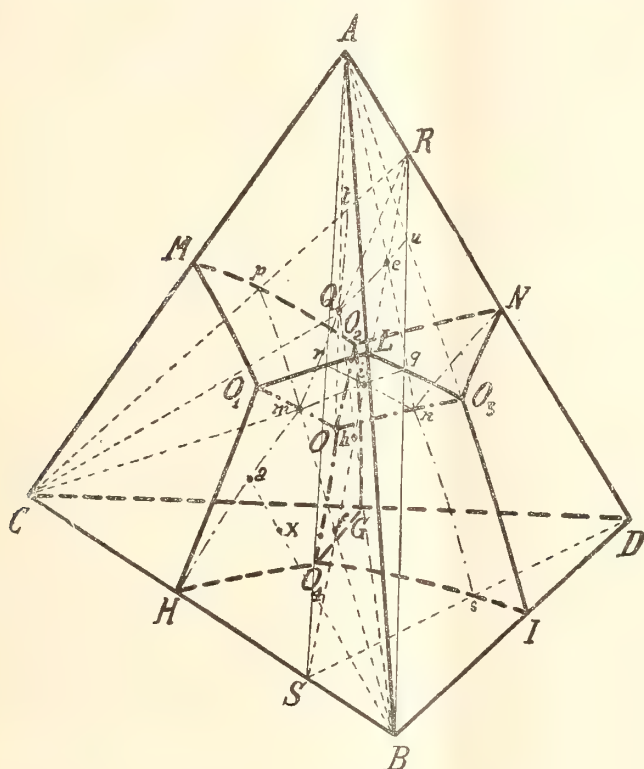



Fig. 1.

Siano A, B, C, D i quattro componenti del sistema quaternario (fig. 1). Un liquido quaternario nel cristallizzare separa, nel caso più generale, prima un solo componente, e successivamente due, tre, e in ultimo tutti e quattro i componenti contemporaneamente.

L'interno del tetraedro è perciò diviso in quattro spazî $AMO_1LO_3NO_2O$, $BIO_3LO_1HO_4O$, $CHO_4GO_2MO_1O$, $DGO_2NO_3IO_4O$ in cui sono contenuti i miscugli che incominciano a solidificare separando rispettivamente uno dei componenti A, B, C, D. Questi quattro spazî sono limitati da sei superficie

[1] Vedi Schreinemakers, Z. Phys. Ch., *59*, 641 (1907); id. *65*. 553 e 586; id. *66* 687 e 699; id. *67*, 551; id. *68*, 83; id. *69*, 557 (1909); id. *71*. 109 (1910); Chem. Zentr. 1911, *2*, 348.

di separazione secondaria MO_1OO_2, LO_3OO_1, NO_2OO_3, GO_4OO_2, IO_4OO_3, HO_4OO_1 sulle quali sono contenuti i miscugli che incominciano a solidificare separando contemporaneamente due componenti, e cioè rispettivamente A e C, A e B, A e D, C e D, B e D, B e C.

Le sei superficie di separazione secondaria si incontrano a tre a tre nelle curve di separazione terziaria O_1O, O_2O, O_3O, O_4O che danno le composizioni dei miscugli che incominciano a solidificare separando tre solidi, e cioè rispettivamente ABC, ACD, ABD, CBD, ed infine le quattro curve terziarie si incontrano nell'eutettico quaternario che dà la composizione del liquido che durante la solidificazione separa sempre tutti e quattro i componenti.

Prendiamo in esame un miscuglio liquido x compreso nello spazio $BIO_3LO_1HO_4O$. Abbassandosi la temperatura, quando incomincia la solidificazione, incomincia a separarsi B. Mentre che B si separa il liquido varia di composizione lungo la Bx verso a, perchè solo su questa retta è soddisfatta la condizione che nel miscuglio ancora liquido resta inalterato il rapporto fra i tre componenti A, C, D che non si separano.

Giunta la composizione in a, sulla superficie HO_1OO_4, si inizia la separazione secondaria di B e C, con che, mentre B e C cristallizzano, nel liquido resta inalterato il rapporto fra A e D. La composizione del liquido ora varia perciò lungo Ham, essendo Ham l'intersezione del piano CBx, in cui sono compresi miscugli che contengono tutti A e D nello stesso rapporto, colla superficie HO_1OO_4 di separazione secondaria di B e C. Giunto il liquido in m incomincia a separarsi anche A, e la composizione di esso allora si sposta lungo la linea O_1O - di separazione terziaria di BCA - muovendosi da m verso O. In O il liquido solidifica mantenendo costante la composizione durante tutto il tempo della solidificazione.

I sei spazî di separazione primaria possono venir divisi ciascuno in tre parti a mezzo di superficie coniche le quali, avendo il vertice nel vertice del tetraedro che rappresenta il componente che solidifica primariamente, hanno le generatrici poggiate sulle linee di separazione terziaria, e quindi dividono ognuno di questi spazî in tre parti individuanti ciascuna i miscugli che separano secondariamente una stessa coppia di componenti. I miscugli che stanno sulle falde di queste superficie non presentano separazione secondaria; quelli che si trovano sulla retta intersezione delle tre superficie coniche non presentano nè separazione secondaria nè terziaria, ma giungono direttamente alla composizione dell'eutettico dopo aver separato un solo componente.

Tutti i miscugli che hanno la composizione sopra una stessa retta passante per un vertice del tetraedro iniziano la separazione secondaria alla stessa temperatura, e tutti i miscugli che separano secondariamente gli stessi componenti e giacciono su uno stesso piano, passante per i vertici del te-

traedro rappresentanti i componenti che si separano secondariamente, iniziano la separazione terziaria alla stessa temperatura. Perciò tutti i punti che si trovano su piani passanti per gli spigoli del tetraedro e per l'eutettico quaternario rappresentano miscugli che non danno separazione terziaria.

Accennate così le principali proprietà dei miscugli riguardo alla loro posizione nel tetraedro delle concentrazioni, vediamo come l'analisi termica può condurci a determinare le superficie, le linee ed i punti singolari contenuti nel tetraedro stesso.

Fig. 2.

A questo scopo tiriamo nel tetraedro delle sezioni piane su cui si trovano le intersezioni del piano di sezione con le superficie di separazione secondaria e con le superficie coniche sopra indicate.

Di tutte le sezioni piane del tetraedro che si possono immaginare, alcune meglio si prestano allo studio che ci siamo prefisso. Noi perciò tratteremo delle sezioni fatte con piani passanti per uno spigolo del tetraedro, di quelle passanti per un vertice e parallele ad uno spigolo, ed infine di quelle parallele ad un lato del tetraedro.

In questa prima Nota ci occupiamo della prima specie di sezioni.

Supponiamo di fare una sezione a mezzo di un piano passante per lo spigolo CB ed il punto x. Questa sezione incontra lo spigolo AD in R e si presenta come un triangolo isoscele il cui vertice R rappresenta un miscuglio delle quantità $\frac{AR}{AD}$ di D e $\frac{RD}{AD}$ di A (fig. 2). Ogni punto interno del

triangolo rappresenta un miscuglio quaternario di cui è facile determinare la composizione con le solite regole che valgono per i sistemi ternari.

Nel triangolo C′B′R′ si notano diverse linee e punti singolari: le linee $p'm'$, $q'm'$, $H'm'$ che sono le intersezioni con le superficie di separazione secondaria, il punto m' di incontro della OO_1 di separazione terziaria col piano di sezione, le linee $t'Q'$, $m'Q'$, $u'Q'$ di intersezione con le superficie coniche, e il punto Q′ che è il punto d'incontro della congiungente A con O con il piano di sezione.

Note queste linee e questi punti singolari per un certo numero di sezioni è risolto il problema di stabilire il diagramma del sistema quaternario.

Procediamo perciò all'esame di sistemi come C′B′R′ a mezzo di sezioni, ad es. come R′S′. Per ragioni di spazio non possiamo qui descrivere l'aspetto che assumono queste sezioni e il diagramma nello spazio del sistema C′B′R′ con le complicate superficie di separazione secondaria e terziaria; ci limitiamo perciò ad accennare come è possibile, a mezzo di sezioni del tipo di R′S′, descrivere le curve $H'm'$, $p'm'$, $q'm'$, $m'Q'$, $t'Q'$, $u'Q'$ del nostro triangolo sezione, e da queste ricavare tutto quel che ci interessa conoscere del sistema quaternario.

Per disegnare la linea $H'm'$ basta determinare due sezioni passanti per R′ — p. es. R′S′, R′V′ —, tirare rispettivamente per B′ e C′ rette che passino per punti dei segmenti $S'f'$ e $V'g'$ i quali rappresentino miscugli inizianti la separazione secondaria alla stessa temperatura, e trovare le intersezioni delle rette corrispondenti per venire senz'altro a descrivere la curva $H'm'$, perchè queste intersezioni sono precisamente punti della curva stessa. Le rette per f' e g' — punti individuanti miscugli che non presentano separazione secondaria e che corrispondono perciò a un minimo sulle relative curve di cristallizzazione delle sezioni R′S′ ed R′V′ — individuano il punto m'.

Per tracciare la curva $m'Q'$ si congiungono con rette uscenti rispettivamente da B′ e C′ quei punti dei segmenti $f'h'$ e $g'k'$ che rappresentano miscugli inizianti la separazione terziaria alla stessa temperatura. Le intersezioni delle rette corrispondenti si trovano sulla curva che si vuol tracciare. I miscugli rappresentati dai punti h' e k' determinano il miscuglio rappresentato dal punto Q′. h' e k' non presentano separazione terziaria e corrispondono quindi a un minimo sulle relative curve di cristallizzazione delle sezioni R′S′ e R′V′.

Analogamente si possono descrivere le curve $Q't'$ e $Q'u'$.

Sperimentando sempre con la stessa quantità in peso dei diversi miscugli, le quantità di eutettico a cui essi dànno origine variano linearmente in ogni direzione che parte da Q e si porta verso i lati del triangolo C′B′R′. Perciò i tempi di arresto eutettico, portati come ordinate sui punti che rappresentano i miscugli, vengono a costituire una piramide triangolare di cui il ver-

tice si trova sulla verticale per Q′. Il diagramma degli arresti eutettici della sezione R′S′ sarà quindi un triangolo col vertice sulla verticale per h', e così pure per la sezione R′V′ un triangolo col vertice sulla verticale per k'. I punti h' e k' possono perciò determinarsi anche geometricamente. Trovati poi h' e k' basta tirare la rette B′h' e C′k' per ottenere con la loro intersezione il punto Q′.

Stabiliti i diagrammi di due sezioni per CB, una verso A e una verso D, possiamo conoscere O, O_2O, O_3O, il numero di isoterme che a noi più piace sulla superficie NO_2OO_3 e quindi anche questa superficie. Difatti, se sulla sezione verso A — p. es. C′B′R′ — si segnano le linee Q′t', Q′u' e le isoterme di separazione secondaria comprese nel campo Q′u'R′t' corrispondenti alle temperature di cui si vogliono determinare le isoterme sulla superficie AO_2OO_3, e sulla sezione verso D le curve corrispondenti a quelle tracciate sulla sezione C′B′R′, e si tirano delle superficie coniche aventi il vertice rispettivamente in A e in D e le generatrici poggiate sulle curve così tracciate, si trovano le intersezioni di queste superficie coniche che hanno le generatrici poggiate su curve corrispondenti: queste intersezioni individuano curve giacenti sulla superficie NO_2OO_3. Perciò le superficie coniche passanti per curve isoterme individuano con le loro intersezioni isoterme giacenti sulla detta superficie, e le superficie coniche passanti per Q′t' e Q′u' e le corrispondenti ad esse dànno senz'altro con le loro intersezioni le curve O_2O e O_3O. Resta così perfettamente determinato anche il punto O.

Questo punto però può trovarsi anche indipendentemente dalle curve O_2O ed O_3O, perchè esso sta sulla intersezione delle rette partentisi rispettivamente da A e da D e passanti per Q e l'analogo di Q sulla sezione verso D, e questi punti possono stabilirsi, come si è visto, dai tempi di fermata eutettica.

Segnando sulle sezioni stesse le isoterme di cristallizzazione primaria, queste possono essere utilizate a tracciare nel tetraedro le superficie isoterme di cristallizzazione primaria.

A mezzo di sezioni simili a quelle qui discusse e passanti per gli altri spigoli del tetraedro si comprende ora che si può arrivare a descrivere tutte le superficie di separazione secondaria, le isoterme su di esse — le quali isoterme appartengono anche alle superficie isoterme di cristallizzazione primaria —, e un conveniente numero di isoterme di cristallizzazione primaria sufficienti per disegnare le corrispondenti superficie.

Vedremo come si può operare con sezioni di tipo diverso da quello qui descritto.

Cristallografia. — *Sulla Fichtelite di Kolbermoor e Wunsiedel in Baviera.* Nota di Aristide Rosati, presentata dal Socio G. Struever.

Sulla Fichtelite di Kolbermoor e Wunsiedel in Baviera ho già pubblicato una comunicazione preliminare nei *Rend. Acc. Lincei*, 1910, 2° sem. Nella presente Nota svolgerò più estesamente lo stesso argomento, ringraziando di nuovo l'illustre prof. Groth per avermi dato il materiale di studio ed il permesso di eseguire le ricerche nell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Monaco in Baviera.

Com'è noto la Fichtelite è un idrocarburo di composizione $C_{18}H_{32}$, fusibile a 46°, che si trova in forma di cristalli tabulari dal contorno esagonale, lamelle cristalline o sottili croste ed efflorescenze sulle fenditure di conifere bituminose, cristallizza nel sistema monoclino ed è emimorfa nella direzione dell'ortodiagonale.

Le prime ricerche cristallografiche sulla Fichtelite si debbono al Clark [1], che misurò alcuni cristalli prodotti da ripetute cristallizzazioni delle masse cristalline di Redwitz in Baviera. Egli trovò che questi cristalli erano monoclini con abito tabulare, allungati secondo l'asse b ed avevano uno sviluppo emimorfo. Ossservò le seguenti forme: $\{001\}, \{100\}, \{110\}, \{\bar{1}01\}, \{\bar{1}11\}$. La forma $\{1\bar{1}0\}$ si presentava solo con le facce della parte sinistra, la forma $\{\bar{1}11\}$ solo con quelle della parte destra; da ciò lo sviluppo emimorfo. Come risulta dal quadro comparativo, gli angoli riportati dal Clark nel primo lavoro non corrispondono esattamente a quelli riportati nel secondo lavoro.

Groth nel suo noto prospetto riporta per la Fichtelite le seguenti costanti: $a:b:c = 1{,}415:1:1{,}734 - \beta = 53°$ *ca.*

Schuster [2] studiò i cristalli naturali di Elsfleth e Grossenmeer nell'Oldenburg, e in essi riconobbe il sistema monoclino con le forme: $\{001\}$, $\{100\}$, $\{110\}$; ma non potè osservare lo sviluppo emimorfo.

Böck [3] riferisce alcune misure di cristalli di Fichtelite avuti sciogliendo in ligroina le masse cristalline di Redwitz. Egli osservò le seguenti forme: $\{100\}, \{001\}, \{110\}, \{\bar{1}01\}, \{\bar{1}11\}$ e riconobbe l'emimorfia nella direzione dell'ortodiagonale, giacchè la forma $\{\bar{1}11\}$ solo ad un'estremità di quest'asse era sviluppata.

Infine recentemente Rosicky [4] pubblicò un esteso ed importante lavoro sulla Fichtelite di Borkovic in Boemia. Egli fece molte ricerche su cristalli

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 1857, *103*, 236-248; 1861, *119*, 226-228.

(2) Tschermak's min. u. petr. Mittheil., 1886, *7*, 88.

(3) Földtani Közlöny, 1904, *34*.

(4) Groth's Zeitschr., 1908, *44*, 332.

naturali ed artificiali e trovò le forme seguenti: $\{001\}$, $\{100\}$, $\{110\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{101\}$, $\{\bar{2}01\}$, $\{\bar{3}0\bar{4}\}$, $\{0\bar{1}1\}$, $\{\bar{1}11\}$, $\{11\bar{4}\}$. Confermò l'emimorfia sia facendo rilevare una diversa terminazione dell'asse *b*, sia con le figure di corrosione su (001) dei cristalli artificiali, e studiò le proprietà ottiche della Fichtelite dimostrando che è otticamente negativa con piano degli assi ottici parallelo a (010) e angolo degli assi ottici: $2 V_{Na} = 92° 40'$.

Sulla Fichtelite di Kolbermoor e di Wunsiedel, della quale ora ci occuperemo, non è noto nessuno studio cristallografico.

I. *Cristalli naturali di Kolbermoor.* — Sono cristalli incolori e ordinariamente allungati secondo *b*, misurando in media 6 mm. di lunghezza, 3 mm. di larghezza, e 2 mm. di spessore; più di rado si presentano in forme tabulari secondo (001) dello spessore di mezzo millimetro. Alle due estremità dell'asse *b* per lo più manca ogni terminazione. Nei 13 cristalli studiati si notarono le seguenti forme:

$$\{100\}, \{001\}, \{101\}, \{\bar{1}03\}, \{110\}, \{1\bar{1}0\}$$

di cui $\{\bar{1}03\}$ è nuova. Le faccie più sviluppate sono quelle della forma $\{100\}$ e $\{001\}$, che compaiono in tutti i cristalli. Le facce delle forme $\{101\}$ e $\{\bar{1}03\}$, presenti nella maggior parte dei cristalli, sono ristrettissime, listiformi. Le facce degli emiprismi $\{110\}$ e $\{1\bar{1}0\}$ sono anch'esse molto ridotte e si trovano solo in pochi cristalli. Sebbene non manchino facce deformate e incurvate in generale al goniometro si hanno buoni segnali. Le combinazioni sono:

I. $\{100\}, \{001\}, \{110\}, \{1\bar{1}0\}$
II. $\{100\}, \{001\}, \{110\}, \{1\bar{1}0\}, \{101\}$
III. $\{100\}, \{001\}, \{110\}, \{1\bar{1}0\}, \{\bar{1}03\}$
IV. $\{100\}, \{001\}, \{110\}, \{1\bar{1}0\}, \{\bar{1}03\}, \{101\}$

$$a:b:c = 1,4249:1:1,7165 - \beta = 52° 56'$$

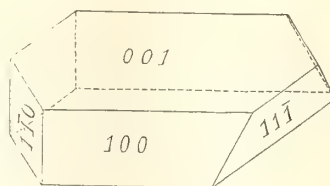
Spigoli misurati	Angoli osservati			Angoli calcolati
	N.	Limiti	Medie	
(100):(001)	31	52° 43' - 53° 4'	52° 56'	*
:(110)	5	48 21 - 48 57	48 40	*
:($\bar{1}$03)*	8	75 43 - 75 55	75 51	*
:(101)	4	22 56 - 23 2	22 59	23° 49'
(001):(101)	11	29 51 - 30 7	30 0	29 7
:($\bar{1}$03)*	3	22 50 - 22 54	22 53	22 55
:(110)	5	66 28 - 66 45	66 39	66 32 ½
(110):($\bar{1}$03)*	1	—	80 58	80 42 ½
(101):(10$\bar{3}$)*	5	126 58 - 127 5	127 2	127 58

* Forma nuova.

II. *Cristalli ottenuti sciogliendo in alcool le masse cristalline di Kolbermoor.* — Sono piccoli cristalli brillanti, leggermente colorati in giallognolo, allungati secondo *b*, che in media misurano 2-3 mm. di lunghezza, 1-2 mm. di larghezza, 1-2 mm. di spessore. Le forme osservate nei 7 cristalli studiati sono:

$\{100\}$, $\{001\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{\bar{1}11\}$, $\{110\}$, $\{1\bar{1}0\}$.

Le forme $\{100\}$ e $\{001\}$ sono presenti in tutti i cristalli, e le loro facce sono sempre predominanti. Le forme $\{\bar{1}11\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{110\}$, $\{1\bar{1}0\}$ hanno invece facce più o meno ridotte e si trovano solo in alcuni cristalli. Essendo la superficie delle facce molto splendente ed omogenea, si hanno quasi sempre buoni riflessi. Le combinazioni sono:

I. $\{100\}$, $\{001\}$, $\{110\}$, $\{1\bar{1}0\}$
II. $\{100\}$, $\{001\}$, $\{\bar{1}11\}$, $\{1\bar{1}0\}$
III. $\{100\}$, $\{001\}$, $\{110\}$, $\{1\bar{1}0\}$, $\{\bar{1}01\}$ (v. fig.).

Nella combinazione del tipo II è distintissima l'emimorfia per la presenza di $\{\bar{1}11\}$ ad un'estremità dell'asse *b* e di $\{1\bar{1}0\}$ all'altra estremità.

$$a:b:c = 1,4285:1:1,7488 \quad — \quad \beta = 53^\circ\, 3'$$

Spigoli misurati	Angoli osservati			Angoli calcolati
	N.	Limiti	Medie	
(100):(001)	21	52°52′ - 53°30′	53° 3′	*
:(110)	15	48 34 - 49 8	48 47	*
(001):($\bar{1}$01)	6	74 45 - 74 56	74 53 ½	*
:($\bar{1}$11)	5	81 6 - 81 23	81 14	81°12′
:(110)	2	66 18 - 66 30	66 24	66 40
($\bar{1}$00):($\bar{1}$01)	6	51 56 - 52 6	52 3 ½	52 3 ½
:($\bar{1}$11)	7	69 5 - 69 9	69 8	68 50 ½
($\bar{1}$01):($\bar{1}$11)	2	54 9 - 54 37	54 23	54 3
($\bar{1}$11):(11$\bar{1}$)	2	71 18 - 71 20	71 19	71 54
($\bar{1}\bar{1}$0):(1$\bar{1}$0)	15	82 5 - 82 55	82 26	82 26

III. *Cristalli ottenuti sciogliendo in benzolo le masse cristalline di Wunsiedel.* — Sono grandi cristalli incolori, per lo più tabulari secondo

(001), di dimensioni variabili, ordinariamente comprese nei seguenti limiti: lunghezza 8-14 mm., larghezza 4-9 mm., spessore 1-3 mm. Ho studiato 9 cristalli osservando le seguenti forme:

$$\{100\}, \{001\}, \{\bar{1}11\}, \{110\}, \{1\bar{1}0\}.$$

La forma $\{001\}$, secondo cui i cristalli sono appiattiti è sviluppatissima e costante. Le facce della forma $\{100\}$, presente nella maggior parte dei cristalli sono listiformi. Sono molto ridotte anche le facce delle forme $\{110\}, \{1\bar{1}0\}$ e $\{\bar{1}11\}$, che si trovano solo in pochi cristalli. Essendo spesso le facce corrose od incurvate al goniometro non si hanno buoni riflessi. Le combinazioni sono:

I. $\{100\}, \{001\}, \{110\}, \{1\bar{1}0\}$
II. $\{100\}, \{001\}, \{110\}, \{1\bar{1}0\}, \{\bar{1}11\}$

Nella combinazione del II tipo è chiaramente visibile l'emimorfiia per aversi ad un'estremità dell'asse b $\{110\}, \{\bar{1}11\}$ ed all'altra $\{1\bar{1}0\}$.

$$a:b:c = 1,4376:1:1,7596 — \beta = 53^\circ 6'$$

Spigoli misurati	Angoli osservati			Angoli calcolati
	N.	Limiti	Medie	
(001):(̄111)	10	81° 9' - 81° 59'	81° 12'	*
(̄111):(11̄1)	3	71 20 - 71 52	71 33	*
(100):(001)	7	52 37 - 53 26	53 6	*
:(11̄1)	2	68 34 - 69 14	68 54	68° 54' ½
:(110)	5	48 46 - 49 12	49 1	48 59
(001):(110)	8	66 30 - 67 9	66 41	66 48
(11̄0):(̄1̄10)	2	81 41 - 82 21	82 1	82 2
(̄110):(11̄1)	1	—	67 58	67 57

Le proprietà ottiche furono studiate in un grande cristallo tabulare secondo (001) ottenuto dal benzolo: tutte le osservazioni furono fatte alla luce gialla del sodio. Sulla faccia (001) a luce polarizzata convergente è visibile una figura d'interferenza biassica con piano degli assi ottici parallelo a (010); la bisettrice, che esce su (001) tra il centro del campo di visione e lo spigolo acuto [001 : ̄100], è compresa nell'angolo β ottuso. L'angolo apparente degli assi ottici nell'acqua misurato su (001) è di 123°. L'inclinazione della bisettrice ottusa rispetto alla normale a (001), misurata su (001) coll'apparecchio per la determinazione degli assi ottici, nell'acqua è uguale a 13° circa.

Le figure di corrosione ottenute con benzolo sulla faccia (001) del grande cristallo, che servì per la determinazione delle proprietà ottiche, escludono il piano di simmetria, e con ciò confermano quanto fu già osservato in alcuni cristalli riguardo alla distribuzione delle facce nelle due estremità dell'asse *b*.

La Fichtelite presenta una sfaldatura alquanto perfetta secondo (001); sfalda anche secondo (100).

Le esperienze fatte per dimostrare la polarità elettrica dell'asse *b*, sottoponendo i cristalli di Fichtelite sia a temperatura più elevata che a temperatura più bassa dell'ordinaria, non diedero alcun risultato attendibile.

Quadro comparativo delle costanti cristallografiche stabilite dai diversi autori.

		β	$a:b:c$
Groth		53° 0′	1,4150:1:1,7340
Böckh		53 3	1,4280:1:1,7550
Rosický		53 2½	1,4330:1:1,7563
Rosati	Kolbermoor - Crist. natur.	52 56	1,4249:1:1,7165
	Kolbermoor - Crist. artif.	53 3	1,4285:1:1,7488
	Wunsiedel - Crist. artif.	53 6	1,4376:1:1,7596

Quadro comparativo degli angoli osservati dai diversi autori.

Spigoli misurati	Clark 1857	Clark 1861	Schuster	Böckh	Rosicky Crist. natur.	Rosicky Crist. artif.	Rosati Kolbermoor — Crist. natur.	Rosati Kolbermoor — Crist. artif.	Rosati Wunsiedel — Crist. artif.
$(100):(110)$	—	49° 30′	—	48° 58′	—	—	48° 40′	48° 47′	49° 1′
$:(11\bar{1})$	—	—	—	68 51	—	—	—	69 8	68 54
$:(\bar{1}03)$	—	—	—	—	—	—	75 51	—	—
$:(101)$	—	—	—	—	—	—	22 59	—	—
$(\bar{1}00):(\bar{1}01)$	52° 0′	54 10	—	—	—	—	—	52 3 ½	—
$(001):(100)$	53 0	52 15	52° 30′	53 3	53° 0′	—	52 56	52 3	53 6
$:(110)$	—	67 34	—	66 40	66 45	66° 50′	66 39	66 24	66 41
$:(\bar{1}01)$	75 0	75 35	74 0	75 1	74 54	74 50	—	74 53 ½	—
$:(101)$	—	—	—	—	29 18	—	30 0	—	—
$:(\bar{2}01)$	—	—	—	—	103 0	103 11	—	—	—
$:(\bar{3}0\bar{4})$	—	—	—	—	25 0	—	—	—	—
$:(0\bar{1}1)$	—	—	—	—	54 0	—	—	—	—
$:(\bar{1}11)$	—	81 21	—	81 19	81 9	81 11	—	81 14	81 12
$:(1\bar{1}4)$	—	—	—	—	19 40	—	—	—	—
$:(103)$	—	—	—	—	—	—	22 53	—	—
$(110):(\bar{1}10)$	83 0	81 0	82 0	—	82 5	82 12	—	82 26	82 1
$:(\bar{1}03)$	—	—	—	—	—	—	80 58	—	—
$(1\bar{1}0):(01\bar{1})$	—	—	—	—	33 7	—	—	—	—
$(\bar{1}10):(11\bar{1})$	—	—	—	—	—	—	—	—	67 58
$(\bar{1}\bar{1}0):(0\bar{1}1)$	—	—	—	—	67 10	—	—	—	—
$(101):(10\bar{3})$	—	—	—	—	—	—	127 2	—	—
$(\bar{1}01):(\bar{1}11)$		54 20			54 12	54 8	—	54 23	—
$:(\bar{1}10)$	—	—	—	—	66 5	66 8	—	—	—
$(\bar{1}11):(11\bar{1})$	—	71 20	—	71 44	—	71 44	—	71 19	71 33

Parassitologia. — *Il parassita della rabbia e la Plasmodiophora Brassicae* Wor. *Ricerche sui loro rapporti di affinità morfologica e fisiologica* [1]. Nota preliminare del dott. GINO POLLACCI, presentata dal Socio G. BRIOSI.

Studiando lo sviluppo della *Plasmodiophora Brassicae* Wor. nei suoi primi stadî di sviluppo, mi fece impressione la rassomiglianza di alcune forme di essa coi così detti *Corpi del Negri*, onde credei utile uno studio morfologico e fisiologico di confronto fra questi due parassiti.

Come è noto, il dott. Adelchi Negri nel 1903 scoperse che nel sistema nervoso degli animali idrofobi esistono costantemente in determinate condizioni, dei corpi caratteristici da lui interpretati quali organismi parassiti (e più precisamente come protozoi) agenti specifici dell'infezione rabica. Dapprima l'opinione del Negri non ebbe il consenso generale, poichè tali corpi venivano da alcuni interpretati come prodotti di degenerazione cellulare, ma lavori di controllo e sopra tutto lo studio successivo della loro minuta organizzazione con metodi di grande finezza e precisione dal Negri stesso istituiti, hanno confermato i fatti e l'opinione del detto autore; così che oramai i corpi suddetti, anche a giudizio di valenti patologhi e zoologhi, debbono essere considerati quali parassiti unicellulari.

La costante loro presenza, la loro distribuzione nelle diverse parti del sistema nervoso, la forma, la grandezza, il modo di presentarsi, l'epoca di comparsa di tali corpi caratteristici sono stati oggetto di studio da parte di una schiera di valenti ricercatori. Nessuno invece, per quanto a me consta, ha studiato la natura morfologica e fisiologica di tale parassita in rapporto al posto che gli spetta fra i microorganismi, tanto che gli autori sono concordi nell'affermare che esso sia un protozoo, ma non vanno oltre e la sua posizione sistematica scientifica è tuttora ignota.

Infatti, benchè questo microorganismo venga designato col nome di *Neuroryctes hydrophobiae*, nessuno ha ancora stabilito in quale ordine esso vada compreso e con quali specie esso abbia rapporti.

Lo scopo di questa mia breve Nota è quello di far conoscere i primi risultati dello studio comparativo che ho intrapreso fra i *corpi del Negri* e la *Plasmodiophora Brassicae* Wor. ed il tentativo che faccio di classificare questo parassita della rabbia. Ad una prossima Memoria riserbo lo studio bibliografico, maggiori particolari e conclusioni più precise.

[1] Queste ricerche verranno illustrate con tavole e pubblicate per esteso negli Atti dell'Istituto Botanico di Pavia ove furono eseguite.

Intanto ringrazio il dott. A. Negri per essermi stato prodigo di preziose osservazioni e per avermi fatto esaminare i numerosi suoi preparati originali che riguardano il parassita della rabbia da lui scoperto, preparati che naturalmente sono di valore indiscutibile per lo studio da me intrapreso.

I risultati di questo mie ricerche si possono brevemente riassumere così: *il parassita della rabbia ha indiretti rapporti di affinità col genere Plasmodiophora e questo genere va tolto dal gruppo dei Mixoniceti ed avvicinato invece al gruppo degli Haplosporidii.* I principali fatti che giustificano queste conclusioni si possono così riassumere:

La *Plasmodiophora Brassicae* Wor. [1], tolte le dimensioni di gran lunga maggiori di quelle del parassita della rabbia, presenta forme simili ed i principali caratteri citologici che si osservano nei *corpi del Negri*. Per la minuta e precisa descrizione di questo parassita e dei varii stadî di sviluppo finora scoperti, rimando alle Memorie del Negri [2].

I così detti *plasmodii* della *Plasmodiophora* negli stadî giovani, osservando specialmente preparati di materiale fresco, rivelano nel loro interno delle particolari formazioni somiglianti a quelle dette dal Negri formazioni interne; sono per lo più *corpicciuoli piccoli*, *rotondeggianti*, *rifrangenti*, *con raramente corpi più grandi*, *meno rifrangenti*, *rotondeggianti ed ovali o di forma irregolare*, *di aspetto granuloso;* talvolta invece presentano solo numerosi, *minuti corpicciuoli rifrangenti che riempiono fittamente tutto il corpo del microorganismo.*

Sottoposti alla colorazione col metodo di Romanowsky, sia con la miscela del Giemsa, sia con la miscela di eosina e bleu di Borrel, la massa fondamentale del *pseudoplasmodio* si presenta colorata uniformemente in azzurro e sul fondo azzurro appaiono dei granuli in numero vario con colorazione rosso violacea. In alcuni corpi poi si notano anche dei corpicciuoli più grandi che si colorano anch'essi in rosso. Analoghe colorazioni presso a poco si vedono nei preparati del dott. Negri che sono fedelmente riprodotti nelle tavole che accompagnano la sua Memoria: *Sulla morfologia e sul ciclo del Parassita della rabbia* (Reale Acc. Lincei, anno 1909).

Osservando gli stadî del così detto *plasmodio* della *Plasmodiophora*, specialmente gli stadî giovani, quando ancora non vi è accenno alla sporificazione, si notano i contorni del piccolo corpo ben netti e regolari, tanto che esso si direbbe quasi incistato, per quanto non si riesca a scoprire una membrana. Sono questi gli stadî di sviluppo finora trascurati dai varî osservatori che fecero precedentemente ricerche citologiche sulla *Plasmodiophora*.

[1] Solo questa specie finora va compresa nel genere *Plasmodiophora*; la *Plasm. Alni* (Wor.) Moell e la *Plasm. Eleagni* Schröt. vanno tolte da questo genere.

[2] A. Negri, Bullettino Società medico-chirurgica di Pavia, anni 1903, 1904, 1905 e Rendic. Acc. dei Lincei, 1907 e 1909.

Nella *Plasmodiophora* si trovano alcuni di questi *pseudoplasmodi* con contorni non del tutto rigidi e regolari, ma questo fatto si riscontra anche nei corpi del Negri in quegli stadî che precedono la sporificazione; infatti egli scrive: *Altre volte non è compito facile diagnosticare a fresco i parassiti a questo stadio perchè hanno perduto la rigidità dei contorni e sono divenuti corpi granulosi, incolori, a margini delicati, che facilmente si sottraggono alla osservazione, essi però, eccettuata l'ultima struttura e la nettezza del contorno, si comportano in modo affatto simile alle altre forme endocellulari caratteristiche, alle quali sono collegate da tutta una serie di forme di passaggio* (¹).

Conviene poi tener presente al riguardo un'altra serie di fatti.

Dal dott. Giorgio Sinigaglia in questi ultimi tempi (²) sono stati riscontrati nei cani affetti da cimurro delle formazioni endocellulari (nelle cellule della congiuntiva, in quelle dei bronchi, nelle cellule nervose) che hanno grande affinità con il parassita della rabbia e tutto porta a ritenere che questi inclusi specifici studiati dal dott. Sinigaglia, sotto la guida del Negri, siano parassiti dello stesso genere di quello della rabbia. Ora nella *Negria canis* (così ha denominato il Sinigaglia il nuovo micro organismo) si trovano accanto a forme a contorno rigido e regolare come quello dei corpi di Negri, altri il cui contorno non è segnato da una linea regolare, ma ondulata, ad andamento molto tortuoso, e ne risulta perciò un carattere d'insieme più delicato e più tenue di quello del parassita della rabbia.

In quanto alla sporificazione essa avviene nel parassita della rabbia come nella *Plasmodiophora*; il microorganismo, cioè, *si trasforma in un ammasso di corpicciuoli (spore) costituiti da un granulo di cromatina circondato da un involucro ben individualizzato. Le spore sono dapprima riunite in una massa unica compatta, i loro rapporti reciproci si vanno poi facendo più lassi e sotto determinate condizioni possono allontanarsi fra loro ed assurgere alla dignità di un nuovo essere* (³).

Tolte le dimensioni, le spore della *Plasmodiophora* hanno gli stessi caratteri di quelle del parassita della rabbia e ciò è molto importante perchè la struttura di tali spore così semplici e caratteristiche, separa nettamente questa specie dai gruppi delle *Gregarine*, dei *Coccidi*, dei *Mixosporidii*, dei *Microsporidii* e dei gruppi che si collegano a questi e con i quali potrebbe essere confusa in alcuni stadî di sviluppo.

Se si fa il confronto con le spore dei *Microsporidii* si nota una grande differenza. Le spore del parassita della rabbia sono sempre e costantemente mononucleate e senza filamento polare anche dopo l'azione dei reagenti.

(¹) A. Negri, Memoria Accad. Lincei, 1909, pag. 9.

(²) Sinigaglia, *Osservazioni sul cimurro,* Bullettino Società medico-chirurgica, Pavia 26 giugno, 1911.

(³) A. Negri, Memorie Accademia Lincei, 1909 (CCCVI) pag. 19.

Ammesso pure che, attesa la piccolezza delle spore, non si possa scorgere il filamento, si dovrebbero però scorgere la capsula polare e sopratutto i varii nuclei, ma poichè ciò non è, tale specie non può essere ascritta ai *Microsporidii*. Lo stesso aspetto generale delle spore dei microsporidii è molto caratteristico e nettamente differente da quello delle spore del parassita della rabbia.

Le spore dei *Sarcosporidii* sono arcuate, e considerando poi anche il ciclo di sviluppo non mi sembra per il momento giustificabile un riavvicinamento del parassita della rabbia con questo gruppo di esseri. Le spore degli *Haplosporidii* per lo più piriformi, hanno minori caràtteri differenziali, ma sono munite di un doppio involucro robustissimo.

Veniamo ora al confronto del ciclo di sviluppo dei due parassiti. Presso i mixomiceti, lo stadio plasmodiale è secondario, essendo esso il risultato della fusione citoplasmica di elementi unicellulari; lo stadio seguente di aumento del numero dei nuclei, può essere nullo. Ma non è così nella *Plasmodiophora*, nel cui così detto plasmodio, l' aumento del numero dei nuclei è continuo e rilevante, come è appunto nei *corpi del Negri*. Resta a discutersi ed a meglio studiarsi lo stadio per il quale dalla spora od elemento uninucleato, il parassita della rabbia passa a quello plurinucleato e sopratutto ad escludere o ad ammettere che nel parassita della rabbia vi sia plastogamia. A. Wessels Williams e M. Murray Lowden [1] avrebbero trovato delle forme di coniugazione nel parassita della rabbia e le figure 33 e 45 della tavola che accompagna il loro lavoro riproducono infatti forme asimmetriche che sembra siano forme di coniugazione; ma il dott. Negri che da anni lavora su questo argomento non ha mai trovato alcuna forma che faccia sospettare una fusione, quindi probabilmente stadî di coniugazione nel parassita della rabbia non ve ne sono, o se ve ne sono si verificheranno negli stadî giovanissimi di sviluppo, ed allora non si possono vedere cogli attuali mezzi di ingrandimento. La coniugazione non si può, *a priori*, escludere, perchè, come è noto, una spora isolata di detto parassita non si distingue attesa la sua estrema piccolezza e la natura del tessuto nel quale esso vive, e quando noi vediamo il corpo isolato con già due o tre granuli di cromatina differenziati, è probabile che la fusione sia già avvenuta. Ma ciò non ha grande importanza per lo studio di confronto colla *Plasmodiophora* perchè le mie ricerche su questa specie portano alla conclusione che gli stadî di plastogamìa in questo genere possono mancare. Così il corpo vegetativo della *Plasmodiophora* non va considerato come un plasmodio, ma come un pseudoplasmodio. Dunque, anche per questo fatto importante, non vi è distinzione fra i due parassiti.

[1] Journ. Infect. Diseas., vol. III, n. 3, 1906, pag. 452.

Dalla spora della *Plasmodiophora* esce un corpo flagellato che poi diventerà *pseudoplasmodio*; corpo che non si è riusciti a scorgere nel parassita della rabbia; ma anche riguardo a questo fatto noto innanzi tutto che nella *Plasmodiophora* manca sovente lo stadio flagellato, non è esso assolutamente costante; in secondo luogo, nel parassita della rabbia, se non è possibile scorgere la spora isolata sarà impossibile pure per le sue dimensioni vedere il protoplasta flagellato isolato che ha origine da essa. Per tutte queste considerazioni quindi e per i nuovi fatti trovati studiando la morfologia ed il ciclo della *Plasmodiophora*, io propongo che il parassita della rabbia (almeno fino a che nuove scoperte non modifichino le nostre cognizioni sopra il suo ciclo di sviluppo) vada sistematicamente collocato vicino al genere *Scheviakovella* degli *Haplosporidii* dai quali si differenzia però, oltre che per le spore, anche per la mancanza di un robusto involucro nello sporangio.

Maggiori particolari e conclusioni definitive mi riserbo di dare nel lavoro definitivo che pubblicherò non appena le mie ricerche saranno completate.

E. M.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª TRANSUNTI.
2ª MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — RENDICONTI *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XX. (1892-1911). 2° Sem. Fasc. 4°.
RENDICONTI *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XVIII. (1892-1910). Fasc. 11°-12°.
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VIII. Fasc. 14°.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI
DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un **semestre**.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*
ULRICO HOEPLI. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

RENDICONTI — Agosto 1911.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 20 agosto 1911.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 3 settembre 1911.* **N. 5.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XX.° — Fascicolo 5°

2° SEMESTRE.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 3 settembre **1911.**

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei: qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a)* Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b)* Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c)* Con un ringraziamento all'autore. - *d)* Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 3 settembre **1911**.

Chimica. — *Sulle due forme del decaidro-β-naftolo (Un caso particolare di stereochimica).* Nota di Luigi Mascarelli, presentata dal Socio G. Ciamician.

In seguito ad alcune ricerche, che già da alcun tempo mi ero proposto di intraprendere e che vennero ritardate per cause da me indipendenti, mi era indispensabile avere a disposizione una certa quantità di decaidro-β-naftolo puro. Mi rivolsi perciò alla cortesia, già altra volta sperimentata, del capitano dott. Wladimir Ipatiew: egli ebbe ad inviarmi buona quantità di tale prodotto ottenuto col suo processo di idrogenazione in presenza di nickel e sotto forte pressione di idrogeno (1). Mi sento in dovere quindi di porgergli i miei ringraziamenti più vivi.

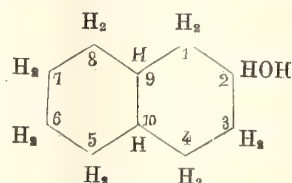
Per le esperienze, che mi proponevo di fare, dovevo conoscere in modo sicuro il punto di fusione del decaidro-β-naftolo, poichè, come risulta dalla letteratura, questa sostanza fu preparata a breve distanza di tempo da Leroux (2) e da Ipatiew (3). Il primo l'ottenne idrogenando il β-naftolo in presenza di nickel secondo il metodo di Sabatier e gli assegnò il punto di fusione 75° e quello di ebollizione di 238°; il secondo invece lo preparò sotto pressione, come è accennato dianzi, e gli assegnò il punto di fusione

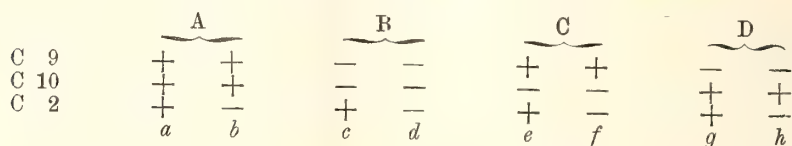
(1) Ber. d. d. Ch. Ges. *40*, 1288 (1907).
(2) Compt. Rend. *140*, 590 (1905).
(3) Loc. cit.

99-100° e quello di ebollizione 242-244°. Nella purificazione del prodotto avuto dalla cortesia del capitano Ipatiew ebbi occasione di accertare che in esso sono contenute le due forme sopradette, le quali possono separarsi solo in seguito ad un lento processo di cristallizzazione frazionata (vedi particolari nella parte sperimentale).

I due prodotti isolati e convenientemente purificati per cristallizzazione dall'etere di petrolio, mostrano rispettivamente i caratteri attribuitigli dai due autori. L'uno fonde a 75°, l'altro a 103°: entrambi hanno la stessa composizione centesimale, come risulta, oltre che dalle analisi degli autori citati, anche da quelle più sotto riportate: entrambi posseggono in acido acetico la stessa grandezza molecolare e cioè quella corrispondente al decaidronaftolo; entrambi sono stabili al permanganato potassico a freddo, sia in soluzione neutra sia in soluzione acida, ciò che esclude trattarsi in un caso di un prodotto meno idrogenato per rispetto all'altro.

Stabilita così l'esistenza di due forme per il decaidro-β-naftolo vediamo quale ne sia la causa.

Nella idrogenazione completa del β-naftolo vengono a costituirsi nella molecola del decaidroderivato tre atomi di carbonio asimmetrici tra loro disuguali (quelli segnati con 2, 9, 10)

Dalla teoria generale si rileva subito che gli isomeri possibili devono essere $2^3 = 8$, e cioè quelli corrispondenti allo schema seguente:

	A		B		C		D	
C 9	+	+	—	—	+	+	—	—
C 10	+	+	—	—	—	—	+	+
C 2	+	—	+	—	+	—	+	—
	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*	*h*

Però non tutti questi isomeri prevedibili teoricamente possono esistere, poichè i due atomi di carbonio asimmetrico 9 e 10 fanno parte contemporaneamente di due nuclei e quindi si trovano legati nella molecola del decaidronaftolo in modo analogo a quello già messo in rilievo in questo stesso Laboratorio da Piccinini (1) a proposito delle proprietà ottiche del nucleo granatanico e tropanico, da Aschan (2) a proposito della stereochimica dei sistemi ciclici, e poco più tardi dallo Skraup (3).

(1) Gazz. Ch. It. *30*, I, 125 (1900).
(2) Liebig's Ann. *316*, 204 (1901).
(3) Ber. d. d. Ch. Ges. *35*, 3981 (1902).

E però gli atomi di carbonio 9 e 10 devono sempre avere configurazione opposta, ciò che fa sì che gli isomeri appartenenti ai tipi A e B non possono esistere.

È evidente che si giunge ad eliminare le costituzioni A e B solo se si esclude l'esistenza di anelli contorti, cioè se si ammette che tutti gli atomi di carbonio facenti parte di un dato segmento di ciclo giacciono in un piano; finora il numero di isomeri osservato per i composti omociclici conduce alla conclusione che non possono esistere altro che anelli piani. L'esistenza di anelli contorti può ammettersi solo in casi del tutto particolari, come in composti di natura anidridica (es. anidridi di acidi transidroftalici (¹).

Le quattro configurazioni possibili e, f, g, h sono tra loro due a due antipodi ottici e precisamente e è l'antipodo di h, ed f di g per cui potranno unirsi fra loro a costituire i due racemi.

Secondo la teoria quindi le due forme del decaidro-β-naftolo fondenti rispettivamente a 75° e 103° sarebbero da considerarsi come due racemi, che attendono la scissione nei loro antipodi ottici.

È chiaro che nelle stesse condizioni di asimmetria molecolare si trovano tutti i derivati monosostituiti della decaidronaftalina, sia che essi derivino per sostituzione in posizione α, sia in posizione β (es. l'α-decaidronaftolo, le α- e β-decaidronaftilamine ecc.); come pure parecchi derivati bisostituiti della stessa decaidronaftalina (es. i naftandioli o decaidronaftilglicoli e i dibromonaftani di Leroux (²) nei quali ultimi l'asimmetria generale della molecola si modifica per la presenza di un quarto atomo di carbonio asimmetrico, che può rendere asimmetricamente uguali i due atomi di carbonio 9 e 10. Così pure possono presentare la stessa asimmetria alcuni derivati della naftalina non completamente idrogenata. In generale, mostrano tale asimmetria tutte le sostanze che contengono due atomi di carbonio legati fra loro sia direttamente per una valenza, sia per una catena o ponte a più atomi (³), ed aventi altre due valenze impegnate in nuclei fra loro disuguali sia per costituzione che per configurazione.

Sarà còmpito di una prossima Nota il raccogliere dalla letteratura i principali dati sperimentali i quali si accordano colla teoria.

Gli isomeri del decaidronaftolo prendono origine dal modo con cui viene colmato il doppio legame centrale nel processo di idrogenazione; e però negli schemi I, II, che sono l'immagine speculare l'uno dell'altro ed appartengono alla serie *cis* e *trans*, non è indifferente se l'idrogeno rompe il legame doppio a destra o a sinistra. Le configurazioni III, IV, V, VI che ne risul-

(¹) P. Jacobson, Ber. d. d. Ch. Ges. *35*, 3984 (1902).
(²) Ann. de Chimie et de Physique (8), *21*, 477, 495 (1910).
(³) In casi speciali questo ponte deve soddisfare a condizioni particolari.

tano, rappresentano quelle spettanti ai varî decaidro-β-naftoli stereoisomeri capaci di esistere:

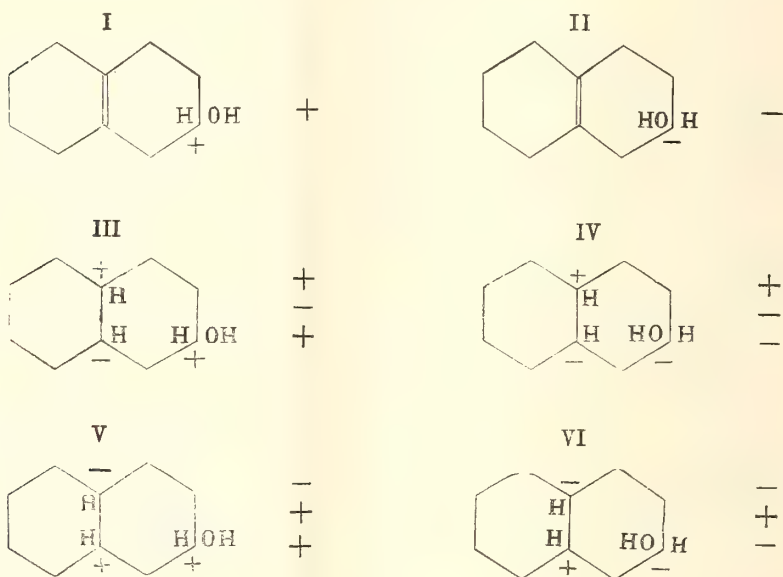
I H OH + +

II HO H − −

III + H H H OH − + + − +

IV + H H HO H − − + − −

V − H H H OH + + − + +

VI − H H HO H + − − + −

È degno di essere menzionato il fatto che se il gruppo alcoolico secondario del decaidonaftolo (α opp. β) subisce l'ossidazione a gruppo chetonico, scompare l'atomo di carbonio asimmetrico, che occupa la posizione 1 o 2, ma rimangono i due centrali 9 e 10, i quali, sebbene posseggano configurazione opposta, possono ancora dar luogo a due naftanoni isomeri attivi e antipodi, perchè sono fra loro diversamente asimmetrici.

Come si vede la stereochimica dei derivati della decaidronaftalina è identica a quella dei derivati del canfano.

Parte sperimentale

(in collaborazione col laureando sig. Giacomo Recusani).

Il prodotto della idrogenazione del β-naftolo, avuto dal capitano Ipatiew, si presentava come una massa cristallina bianca traslucida. Esso non venne preso in esame, per ragioni indipendenti dalla nostra volontà, che dopo un anno e mezzo circa: in questo frattempo venne conservato in vaso chiuso ed al buio, però si notò che esso aveva assunto un lieve color giallo e che si era separato in due strati, uno solido pastoso, l'altro oleoso, gialliccio, denso. Non fu possibile procedere alla separazione per filtrazione causa la pastosità della parte cristallina, per cui si sottopose a distillazione frazio-

nata nel vuoto. Tutto il prodotto bolliva tra 125-127° a 13-14^{mm}. Ripetuto il frazionamento si separarono le tre porzioni:

I)	p. eboll. 135°	a 23-24^{mm}
II)	" 136°	"
III)	" 136-137°	"

La frazione III cominciò a separare dopo due giorni, cristalli bianchi esili, che vennero raccolti su filtro e lavati con etere di petrolio. Fondevano a 100° circa. Le frazioni I e II invece non separarono materia cristallina neanche dopo prolungato riposo. In miscele frigorifere il liquido si fece sempre più denso: in miscela di anidride carbonica ed etere tutta la sostanza si rapprese in massa solida vetrosa trasparente.

Potemmo separare altra sostanza cristallina solo aggiungendo etere di petrolio bollente a 30-70° al liquido oleoso e lasciando a lungo la miscela a —30-40°. Ripetendo molte volte questo trattamento ottenemmo varie porzioni cristalline, di cui alcune fondevano tra 65-73°, altre tra 80-90°.

Tutte le porzioni fondenti sotto i 75° vennero ripetutamente cristallizzate dall'etere petrolico: si ebbero cristalli ben sviluppati, appiattiti e trasparenti, fondenti a 75°. Dalle porzioni fondenti sopra 80° si ebbero nello stesso modo cristalli prismatici, filiformi, soffici, bianchissimi dal p. f. 103°.

Le due specie di cristalli sono un po' solubili a caldo nell'acqua e ricristallizzano per raffreddamento, abbastanza solubili a caldo in etere di petrolio, solubilissime in alcool, in acido acetico e negli ordinarî solventi organici. In generale i cristalli fondenti a 103° sono meno solubili di quelli fondenti a 75°.

L'analisi elementare diede i valori seguenti:

	Calcolato per $C_{10}H_{18}O$	Trovato	
		Sostanza fondente 75°	Sostanza fondente 103°
C	77.92	78.10	77.81
H	11.68	11.80	11.85

Il peso molecolare, determinato crioscopicamente in acido acetico, diede il risultato seguente:

	Concentrazione	Abbassamento Δ	Peso molecolare	
p. f. 75°	0.8606	0°.215	156.1	$C_{10}H_{18}O = 154$
	1.8010	0°.48	146.3	
p. f. 103°	1.103	0°.265	162.3	
	2.150	0°.58	144.6	

La stabilità al permanganato potassico è uguale per entrambi: essi sono stabili sia in soluzione neutra che in soluzione acida.

Chimica. — *La fototropia negli idrazoni del furfurolo* (1). Nota di L. Santi, presentata dal Socio G. Ciamician.

Dalle ricerche fino ad oggi eseguite nel campo degli idrazoni da M. Padoa e F. Graziani (2) risulta che il fenomeno della fototropia non si osserva altro che in composti ottenuti dalla condensazione di idrazine aromatiche con aldeidi pure aromatiche; ma le otto aldeidi prese in considerazione dai suddetti autori (aldeide benzoica, aldeide anisica, piperonalio, aldeide cinnamica, cuminolo, aldeide *p*-toluica, vanillina e aldeide salicilica) contengono tutte l'anello a sei atomi di carbonio. Ora, siccome gli studî sopra accennati, unitamente a quelli di H. Stobbe rispetto ai fulgidi (3), hanno messo in chiaro che vi è una relazione certa fra la costituzione e la fototropia, così mi è sembrato non privo d'interesse il ricercare se questo fenomeno sia una proprietà caratteristica degli idrazoni derivanti da aldeidi che contengono l'anello benzenico, oppure se possa verificarsi anche negli idrazoni di aldeidi appartenenti ad altre serie.

A questo scopo ho cominciato col rivolgere la mia attenzione agli idrazoni del furfurolo, il quale, come è noto, deriva dal furano in cui un idrogeno in posizione α è sostituito dal residuo aldeidico. Questa aldeide si differenzia dunque per due ragioni dalle altre in precedenza usate, poichè contiene un anello *pentatomico* ed *eterociclico*. Ora dalle mie ricerche è risultato che questo anello *permette la fototropia*, il che del resto sta a provare ancora una volta la stretta analogia che corre fra i derivati del benzolo e quelli del furano. Però negli idrazoni del furfurolo la fototropia è alquanto più debole che nei corrispondenti idrazoni della benzaldeide.

Dei quattro composti che mi è stato possibile ottenere puri, due non sono fototropi (fenil, e α-naftilidrazone) e gli altri due lo sono debolmente (β-naftil, e *p*-tolilidrazone). Come si vede, anche in questi composti è rispettata la regola trovata da M. Padoa e F. Graziani (4), secondo la quale gli idrazoni che hanno dei sostituenti alchilici od aromatici nel nucleo idrazinico in posizione *orto* rispetto all'azoto (α-naftilidrazone) non possono essere fototropi; mentre le sostituzioni in posizione *meta* o *para* (β-naftil, e *p*-tolilidrazone) permettono la fototropia.

Degli idrazoni seguenti, i primi due sono stati ottenuti sospendendo l'idrazina nell'acqua, sciogliendola in acido acetico ed aggiungendo a goccia

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica gen. della R. Univer. di Bologna.
(2) Questi Rendiconti, 1909, II, 269, 559; 1910, I, 489; II, 193.
(3) Liebig's Annalen, *359*, 1 (1908).
(4) Questi Rendiconti, loc. cit.

a goccia il furfurolo; gli ultimi due invece sono stati preparati sospendendo in acqua il cloridrato dell'idrazina, aggiungendo acetato sodico e infine l'aldeide. Nell'uno e nell'altro caso agitando si separa l'idrazone solido.

1. *Fenilidrazone.* — $C_4H_3O . CH = N . NH . C_6H_5$.

È stato preparato per la prima volta da E. Fischer [1] il quale lo purificava cristallizzandolo più volte da una miscela di etere e ligroina. Io ho trovato più conveniente seguire le prescrizioni di G. Minunni [2] cristallizzandolo dall'alcool, dal quale si ottiene in fogliette debolmente gialliccie che fondono a 96°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	15,05	15,10

Non è fototropo.

2. *α-naftilidrazone.* — $C_4H_3O . CH = N . NH . C_{10}H_7$.

Non mi risulta che sia mai stato preparato. A differenza degli altri idrazoni si forma assai lentamente, e dopo parecchie ore di riposo si separa in aghetti di color giallo-bruno. È straordinariamente solubile anche a freddo in alcool, etere, benzolo, cloroformio ed acido acetico glaciale; quasi insolubile in ligroina. Sono riuscito ad ottenerlo puro sciogliendolo in etere, bollendo a lungo la soluzione eterea con carbone animale e seccandola con cloruro di calcio; quindi aggiungendo un ugual volume di ligroina e distillando via la maggior parte dell'etere. Già a caldo comincia a separarsi in prismetti durissimi di color giallo-canarino. Fonde a 110°,5. Si altera abbastanza rapidamente imbrunendo.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11,87	11,98

Non è fototropo.

3. *β-naftilidrazone.* — $C_4H_3O . CH = N . NH . C_{10}H_7$.

Non ancora noto. Come il precedente è solubilissimo nella maggior parte dei solventi organici. Operando come è stato detto per l'α-naftilidrazone si ottiene in aghetti di color giallo-chiaro. Fonde a 137°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11,87	11,92

[1] Liebig's Annalen, *190*, 137 (1878).
[2] Gazzetta chimica italiana. XXVII, II, 232 (1897).

È fototropo, ma assai lento a colorarsi. Occorrono parecchi minuti al sole per ottenere un color roseo accentuato. Al buio si scolora quasi interamente in una settimana (non è possibile osservare un completo scoloramento, perchè questa sostanza tende ad alterarsi imbrunendo). Il punto di scoloramento giace intorno a 120°.

4. p-*tolilidrazone*. — $C_4H_3O . CH = N . NH . C_6H_4 . CH_3$.

Non ancora preparato in precedenza. Solubilissimo come gli altri nei comuni solventi. Dall'alcool diluito si ha in polvere cristallina di color giallo chiaro. Fonde a 100°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	14,03	14,19

È debolmente fototropo; impiega parecchi minuti al sole per passare da giallo-chiaro a roseo-pallido. Si scolora fra 70° e 75°. Al buio retrocede in quattro o cinque giorni. All'aria si altera facilmente imbrunendo.

Ho tentato pure di preparare l'*orto* e il *meta* tolilidrazone e l' 1, 3, 4 xililidrazone, ma per quanto io abbia variato le condizioni d'esperienza, ho sempre ottenuto delle sostanze oleose, da cui non mi è stato possibile separare alcun prodotto cristallino.

Continuerò queste ricerche prendendo in esame aldeidi appartenenti ad altre serie.

Chimica. — *L'essenza del Bupleurum fruticosum* Linn [1]. Nota di L. Francesconi ed E. Sernagiotto, presentata dal Corrisp. L. Balbiano.

L'essenza del Bupleurum fruticosum Linn.

Si riprese quest'anno l'estrazione e lo studio sistematico dell'essenza del *Bupleurum fruticosum*, iniziato l'anno scorso da uno di noi e G. Sanna.

La pianta che ci fornì l'essenza, proveniva da Laconi, in provincia di Cagliari, alle falde del Gennargentu, ove cresce in abbondanza, in luoghi umidi e ombrosi.

L'essenza fu estratta dalle parti aeree della pianta, separatamente per ogni singolo membro, e cioè i rami giovani, le foglie, i fiori ed i rami. Ci servimmo, a tale scopo, di un alambicco tipo Charante, opportunamente adat-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Cagliari.

tato. La caldaia, contenente la parte da estrarre, aveva la capacità di litri cinquanta circa e poteva contenere da dieci a dodici chilogrammi di foglie. Il suo cappello, a mezzo di un lungo collo, comunicava con un serpentino immerso in acqua fredda corrente; nell'interno penetrava un tubo la di cui estremità giungeva sino al fondo e comunicava a sua volta con una caldaia generatrice di vapore d'acqua alla pressione di un'atmosfera e mezza.

Il recipiente esternamente era riscaldato a bagnomaria.

L'estrazione si compiva in due o tre ore, mentre che, lavorando a pressione ordinaria, occorrevano ventiquattro ore.

I vapori condensati si raccoglievano in una bottiglia fiorentina.

Le rese furono soddisfacenti: si mantennero intorno all' 1 % pei rami in tutte le epoche, crescendo invece per le foglie da 1 a un massimo del 3 % all'epoca della fioritura. I fiori diedero una resa del 3,75 %.

Dobbiamo però notare che questi dati non sono assoluti, porchè l'estrazione veniva eseguita a Cagliari, dopo che il materiale aveva fatto un viaggio di qualche giorno, disseccandosi più o meno.

Potemmo raccogliere, complessivamente, circa dieci litri di essenza.

Frazionamento della essenza.

L'essenza integrale, proveniente dalla distillazione delle foglie, fu seccata su solfato sodico, poi sottoposta a distillazione frazionata nel vuoto.

L'apparecchio che costruimmo e che ci servì allo scopo, venne illustrato nella Gazzetta chimica, ed in questi Rendiconti.

Dato che l'essenza è fortemente attiva sul piano della luce polarizzata, ci servimmo come guida, nel frazionamento dell'essenza, più del potere rotatorio che della temperatura di ebullizione, la quale, in ispecie per le prime frazioni, non varia grandemente.

La deflemmazione venne fatta con un apparecchio formato da due Soxlet sovrapposti, ed infine da un tubo a bolle con reticella di platino; ed era quindi attivissima.

Il riscaldamente fu fatto a bagnomaria dapprima con acqua, poi con soluzione satura di sale da cucina, ed infine con un bagno ad olio. La temperatura dei vapori, presa al loro imbocco nel refrigerante, oscillò fra 80° e 90°.

Le frazioni raccolte furono 17; poi dal residuo non distillato si ottenne in corrente di vapore altra parte volatile che si raccolse in due frazioni più dense e meno scorrevoli (nn. 18-19), ed un residuo pastoso di forte odore pungente, aromatico.

Nelle frazioni distillate nel vuoto la densità oscilla fra 0,8519 e 0,8558, per salire invece, in quelle distillate dal residuo in corrente di vapore, fino a 0,9162.

Il potere rotatorio specifico va da 53°,37 a 19°,15 per l'ultima frazione distillata nel vuoto, e da 14°,81 a 8°,58 per le frazioni liquide distillate in corrente di vapore.

L'indice di rifrazione va da 1,4782 a 1,4860.

Costanti chimiche delle frazioni ed analisi elementare.

Per avere un'idea delle variazioni delle composizioni delle diverse frazioni dell'essenza, si determinarono, di queste, le costanti chimico-fisiche e si fecero le analisi elementari. I risultati sono riuniti nel seguente quadro:

N.	Quantità in cmc.	*Nd*	α_a +	Densità a 15	Compos. centes. C %	H %	Acidità libera	Indice di saponificazione	Idem dopo acetilazione	Alcool libero $C_{10}H_{18}O$	Alcool totale	Etere (acetato)
Essenza	Foglie	1,4810	30,61	0,8507	—	—	0,62	6,99	23,33	4,30	6,50	2,45
»	Rami	1,4843	27,93	0,8521	—	—	2,61	12,94	40,32	6,12	11,18	4,55
»	Fiori	1,4806	33,41	0,8543	—	—	1,99	10,34	25,00	2,90	6,88	3,6
»	Semi	1,4851	27,76	0,9010	—	—	10,64	19,70	65,69	5,15	18,00	6,90
1ª	190	1,4783	53,37	0,8520	87,33	12	2,408	5,79	33,60	7,20	9,25	1,90
2ª	160	1,4806	49,47	0,8573	—	—	—	—	—	—	—	—
3ª	190	1,4791	49,92	0,8509	—	—	—	—	—	—	—	—
4ª	190	1,4712	48,32	0,8510	87,12	11,91	1,03	2,07	18.95	3,80	5,20	0,70
5ª	190	1,4811	43,12	0,8506	—	—	—	—	—	—	—	—
6ª	90	1,4840	39,07	0,8532	—	—	—	—	—	—	—	—
7ª	250	1,4837	40,99	0.8548	—	—	—	—	—	—	—	—
8ª	400	1,4850	39,94	0,8535	86,16	12,58	5,9	6,06	35,72	6,60	9,80	2,10
9ª	200	1,4826	39,11	0.8516	—	—	—	—	—	—	—	—
10ª	150	1,4828	31,22	0,8523	—	—	—	—	—	—	—	—
11ª	800	1,4836	35,09	0,8523	—	—	—	—	—	—	—	—
12ª	300	1,4843	30,01	0,8512	87,05	12,09	2,00	3,6	22,40	6,30	6,20	1'25
13ª	200	1,4850	27,45	0,8515	—	—	—	—	—	—	—	—
14ª	350	1,4874	25,74	0,8544	—	—	—	—	—	—	—	—
15ª	170	1,4850	24,89	0,8517	—	—	—	—	—	—	—	—
16ª	170	1,4873	25,98	0,8572	—	—	—	—	—	—	—	—
17ª	190	1,4849	19,15	0,8558	86,25	12,37	1,69	4,89	18,78	3,40	5,10	1,70
{ 18ª	250	1,4766	14,81	0,8950	—	—	3,2	48,50	88,62	10,47	24,35	16,95
{ 19ª	40	1,4696	8,59	0,9162	—	—	5,2	99,63	170,24	18,05	46,90	34,85

NOTA. — *Nd* è media dei risultati ottenuti con due apparecchi diversi. L'acidità, l'indice di saponificazione, sono espresse in mgr. di KOH necessarii per 1 cm. di essenza: sono media di più determinazioni.

Dal quadro qui riportato, si vede che, non ostante la notevolissima variazione del potere rotatorio, gli altri valori si mantengono approssimativa-

mente costanti: così la densità, l'indice di rifrazione, che indica, insieme con le analisi elementari, la presenza di molto terpene a due doppî legami. Dalle costanti chimiche e dalle analisi, si deduce che in tutte le 17 frazioni si ha una piccola quantità di acido libero, come pure di etere e di alcool, difficili da separare per via fisica. Le qantità di acido e di etere ed alcool, variano di pari passo nelle diciassette frazioni, assumendo un valore massimo, che pure è piccolo, verso la ottava frazione.

L'acido, l'alcool e l'etere, si accumulano invece nelle due ultime frazioni distillate in corrente di vapore, cioè nel residuo.

È da notare che nelle due ultime frazioni, mentre sono piccoli il potere rotatorio e l'indice di rifrazione, è maggiore la densità: ciò che indica la presenza di acidi, eteri ed alcool poco attivi otticamente, o levogiri.

Botanica. — *Malattie causate da bacteri nelle Orchidee* [1]. Nota preliminare del dott. G. L. Pavarino, presentata dal Socio G. Briosi.

Nell'intraprendere lo studio di foglie ammalate di Orchidee, ho potuto constatare che — mentre sono note molte malattie dovute a micromiceti — non vennero studiate che in via d'eccezione quelle di natura batterica, sebbene queste ultime vadano diffondendosi nelle serre dei nostri stabilimenti botanici e di floricoltura, dove trovano condizioni favorevoli di sviluppo.

Giorgio Massee [2] descrisse « la malattia delle macchie nere » attribuendola dapprima alla *Plasmodiophora Orchidis*, ma in seguito constatò non essere essa di natura parassitaria.

Anche il Potter [3] studiò una malattia che si manifestava con macchie vesciculiformi e che credette dovuta a batteri, ma le esperienze d'infezione diedero risultati negativi. Ad ogni modo questa malattia sarebbe diversa da quella delle macchie descritta dal Massee.

Il Peglion [4] ha isolato, da piante di *Oncidium*, un microrganismo che egli chiamò *Bacterium Oncidii* e di esso afferma d'avere constatata l'azione patogenica con la riproduzione artificiale della malattia.

(1) Questo lavoro è stato eseguito nell'Istituto Botanico di Pavia e verrà pubblicato in esteso illustrandolo con figure negli Atti dell'Istituto medesimo.

(2) Massee George, *The Spot Disease of Orchids* (Ann. of Bot., vol. IX. n. XXX, sept. 1895. Cit. Zeitschr. f. Pflanzenkr., 1896, S. 226).

(3) Polter M. C., *Leaf-spot of 'Odontoglossum Uroskinneri* (Centralbl. f. Bakt. u. Par., Band 24, pag. 554, 1909),

(4) V. Peglion, *Bacteriosi delle foglie di Oncidium* sp. (Centralbl. f. Bakt. u. Par. Band 5, pag. 33, 1889).

Le ricerche, che riguardano la presente Nota, vennero fatte da me sopra foglie di *Cattleya Warneri* e di *C. Harrisoniae* — cosparse di macchie brune e di escrescenze rugginose — foglie inviate per studio a questo Laboratorio crittogamico dall'avv. Boccardo di Roma, distintissimo coltivatore di Orchidee.

Bacterium Cattleyae n. sp.

Non avendo riscontrato nei tessuti delle macchie delle foglie suddette traccie di *micelio* e trovato invece numerosi microrganismi, ho fatto delle seminagioni nei diversi mezzi nutritivi con pezzetti di foglie e di pseudobulbi, lavandoli prima con acqua e sapone e poscia disinfettandoli con soluzione al millesimo di sublimato corrosivo, ed in fine passandoli in acqua distillata sterile e successivamente in alcool ed etere.

Aspetto microscopico e colorabilità. — Il microrganismo si presenta in forme diverse a seconda dell'età della coltura; dapprima assume forme ovali, a diametri quasi uguali, ed allo stato adulto assume la forma di corti bastoncini ad estremità arrotondate, della lunghezza di 2-4 μ e dello spessore di 0,4-0,6, con tendenza a disporsi in cumoli irregolari. Si riproduce per spore che si formano nel centro del bacterio e che si mettono in libertà lasciando uno spazio incoloro.

Non resiste al Gram, ma si colora bene a freddo coi colori basici di anilina e specialmente col violetto di genziana. Riguardo all'ossigeno il microrganismo è aerobio.

Colture in agar. — Nella coltura *a striscio* si forma una patina poco rilevata e poco lucida che si estende sulla superficie libera, assumendo con l'età l'aspetto di zigrino di color biancastro.

Per *infissione* si sviluppa un fittone degradante, circondato da nubecole, che alla superficie si estende formando una patina poco rilevata di color biancastro.

Colture in gelatina. — Per *infissione* si forma un fittone degradante a contorno seghettato. Col progredire della coltura, tutta la superficie è ricoperta da patina, senza fusione della gelatina.

Coltura in brodo. — Si forma alla superficie una patina sottile e resistente che si deposita al fondo con abbondante deposito fioccoso e biancastro.

Riproduzione artificiale della malattia. — Ho fatto delle prove di infezione su piante sane di *Cattleya Warneri* e *C. Harrisoniae* dell'Orto Botanico, sia bagnandone le parti col brodo di coltura pura, dopo aver fatto delle incisioni con coltello sterilizzato, sia ricorrendo alle inoculazioni sottoepidermiche nelle foglie e nei pseudobulbi ed in ogni caso ho ottenuto di riprodurre le macchie caratteristiche di cui talune sviluppandosi fortemente diedero alla malattia caratteri ancora maggiori di quelli sviluppatisi per infezione naturale.

Anche nelle serre del nostro Orto Botanico dove vi è una ricca collezione di Orchidee, ho trovato parecchie specie, cosparse di macchie sulle foglie e sui pseudobulbi, che ho sottoposto a ricerche dalle quali ho ottenuto i risultati seguenti.

Dopo essermi accertato della mancanza di micelio nel tessuto alterato delle macchie, ho allestito delle colture con pezzetti di tessuto ammalato, disinfettandoli prima col metodo già indicato.

Bacillus Pollacii n. sp.

Dalle foglie di *Odontoglossum citrosmum* (con macchie nere di forma irregolare e più o meno allungate e depresse) ho isolato un microrganismo che presenta i seguenti caratteri.

Aspetto microscopico e colorabilità. — Bacilli grossi e tozzi con l'estremità arrotondate, di cui taluni sono diritti, altri leggermente incurvati, della lunghezza di 8-10 μ, e dello spessore di circa un μ, senza speciale disposizione. Il microrganismo si moltiplica per spore e si colora bene a freddo coi colori basici di anilina. Non resiste al Gram. Si sviluppa assai bene in presenza di ossigeno e nei diversi terreni nutritivi.

Colture in agar. — Nella coltura *a striscio* si ha formazione abbastanza rapida di una patina rugosa, poco lucente, con riflessi verdicini, diffondentesi su tutta la superficie libera. Per infissione si ha sviluppo scarso di un fittone degradante e circondato da tenuissime nubecole.

Colture in gelatina. — Il microrganismo si sviluppa assai più rapidamente che nell'agar formando una coppa di fusione che progredisce fino a che la maggior parte della gelatina resta fusa.

Alla superficie si forma una tenue pellicola che si distacca producendo un deposito fioccoso che agitando si solleva intorbidando la gelatina fusa la quale assume dei riflessi verdognoli.

Coltura in brodo. — Si forma alla superficie una pellicola piuttosto spessa che si distacca e si deposita formando un deposito fioccoso biancastro. Agitando il liquido si intorbida ed assume un colore giallastro.

Riproduzione artificiale della malattia, — Ho potuto infettare delle foglie sane soltanto col praticare delle inoculazioni sotto epidermiche, ma le macchie riprodotte sono assai somiglianti a quelle formatisi per infezione naturale.

Bacterium Krameriani n. sp. [1].

Sulle foglie dell'*Oncidium Kramerianum* la malatiia si manifesta con macchie di color ruggine che si estendono ai pseudobulbi che abbruniscono e seccano.

[1] Il microrganismo da me isolato non si può confondere con quello di Peglion designato col nome di *Bacterium Oncidii* che ha caratteri morfologici e culturali differenti.

Con pezzetti di foglie e di pseudobulbi ammalati ho isolato un microrganismo che ha i seguenti caratteri.

Aspetto microscopico e colorabilità. — Il microrganismo si presenta sotto forma di bastoncini corti, tozzi, ad estremità nettamente tondeggianti della lunghezza di 2-3 μ e della grossezza di 0,6-0,8.

Si riproduce per spore e si presenta isolato od appaiato, ma senza disposizione tipica costante. Si colora bene a freddo coi colori basici di anilina e col violetto di genziana. Gram negativo.

Colture in agar. — Nella coltura *a striscio* si fa formazione di patina discretamente rilevata, irregolare, di aspetto granuloso e con riflessi verdastri. Per infissione si sviluppa un piccolo fittone con accrescimento alquanto lento e patina grigiastra poco rilevata alla superficie.

Colture in gelatina. — Si sviluppa un fittone sottile, degradante con formazione di *coppa di fusione* che si allarga rapidamente. Alla superficie si forma una patina sottile che man mano si deposita formando un precipitato fioccoso in fondo alla gelatina fusa che assume dei riflessi giallo-verdognoli.

Coltura in brodo. — Si forma una patina irregolare alla superficie con formazione di un tenue deposito. Agitando, il liquido si intorbida assumendo dei riflessi giallo-verdastri.

Riproduzione artificiale della malattia. — Anche in questo caso ho potuto riprodurre la malattia con relative macchie brunastre, praticando inoculazioni sotto ipodermiche nelle foglie sane.

Bacillus Farnetianus n. sp.

Da esemplari ammalati di *Oncidium Ornithorincum* e di *Cattleya crispa* (le cui foglie ed i pseudobulbi sono cosparsi di macchie aride e brunastre), ho isolato, mediante colture, un microrganismo che presenta gli stessi caratteri morfologici e culturali.

Aspetto microscopico e colorabilità. — Il microrganismo è un bacillo con estremità arrotondate e grandezza variabile che negli adulti arriva a 15 μ circa di lunghezza ed a 0,8 ad 1 di spessore. Parecchi elementi si uniscono formando dei filamenti di notevole lunghezza, nei quali però si possono sempre distinguere i costituenti. Il bacillo è incompletamente resistente al Gram.

Colture in agar. — *Per striscio* si ha sviluppo di una patina poco rilevata a margine irregolare sinuoso e poco lucente con riflessi iridescenti che si estendono a quasi tutta la superficie libera.

Per *infissione* si sviluppa un fittone poco abbondante con formazione alla superficie di una patina abbastanza spessa, lucente e grigiastra.

Colture in gelatina. — Si sviluppa un fittone con relativa *coppa di fusione* che si allarga rapidamente. Alla superficie si forma una pelli-

cola che si distacca producendo un precipitato biancastro ol limite di fusione della gelatina, che assume in alto dei riflessi verdastri.

Coltura in brodo. — Alla superficie si sviluppa una patina sottile che si distacca formando un deposito biancastro che agitando si solleva producendo un intorbidamento diffuso. Anche nel brodo la coltura assume dei riflessi verdicci.

Riproduzione artificiale della malattia. — Praticando inoculazioni sotto epidermiche ho riprodotto la malattia con relative macchie sui pseudobulbi e nelle foglie carnose della *Clattleya crispa*.

Per l'*Oncidium Ornithorincum* ho dovuto ripetere le inoculazioni per ottenere l'infezione e le macchie, le quali si svilupparono assai meglio sui pseudobulbi che nel parenchima sottile delle foglie.

***

Coi procedimenti sopra descritti sono riuscito ad isolare dai tessuti alterati i microrganismi delle diverse malattie che ho riprodotto nelle corrispondenti Orchidee sane, ottenendo le stesse alterazioni esterne ed anatomiche sviluppatesi per infezione naturale.

Servendomi dei tessuti alterati, in seguito alle inoculazioni, ho ripetuto le singole colture per constatare l'identità dei caratteri morfologici e culturali dei microrganismi specifici, corrispondenti a quelli già precedentemente descritti.

E. M.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª Transunti.
2ª Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — Transunti. Vol. I-VIII. (1876-84).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — Rendiconti Vol. I-VII. (1884-91).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — Rendiconti *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XX. (1892-1911). 2° Sem. Fasc. 5°.
Rendiconti *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XVIII. (1892-1910). Fasc 11°-12°.
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VIII. Fasc. 14°.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

Ermanno Loescher & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*
Ulrico Hoepli. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

RENDICONTI — Settembre 1911.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 3 settembre 1911.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 17 settembre 1911.* **N. 6.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XX.° — Fascicolo 6°

2° SEMESTRE.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 17 settembre 1911.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei · qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori

// RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 17 settembre 1911.

Fisica. — *Sopra una vecchia esperienza di Bennet e Volta* (1). Nota del Corrispondente A. GARBASSO e di G. VACCA.

1) Volta aveva ripetuto nel 1782 (2) l'osservazione degli Accademici del Cimento, secondo la quale, la fiamma di una candela scarica i corpi elettrizzati (3).

Codesti esperimenti, se non forse le ricerche del Beccaria (4), dovettero suggerire l'artifizio, che Bennet preconizzò per primo, nel 1786, di armare con una fiamma l'elettroscopio a foglie d'oro da lui costruito.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica della R. Università di Genova.

(2) A. Volta, *Of the method of rendering very sensible the weakest natural or artificial electricity* (Phil. Trans., 1782, vol. 72, pag. 237; nella ristampa del Hutton: vol. 15, pp. 263-76. London, 1809).

(3) « L'ambra... di tutte le materie che le presentano, la sola fiamma non tira...
« La fiamma... non solo non si lascia tirar per sè, ma se l'ambra dopo strofinata
« le rigira punto dattorno spegne la virtù sua, onde vi bisogna nuovo strofinamento per
« fargliela tirare.
« E se dopo ch'ell'ha tirato un minuzzolo si torna ad accostare alla medesima
« fiamma, questa subito glielo fa lasciare ». Sta in *Saggi di naturali esperienze fatte nell'Accademia del Cimento* (1667). Terza edizione. Firenze, 1841, pag. 144.

(4) G. B. Beccaria, *Elettricismo atmosferico*. Seconda edizione. Bologna, 1758, pag. 116.

Per esplorare l'elettricità atmosferica il Beccaria aveva collegato un razzo all'elettroscopio con un filo metallico.

« The sensibility of this electrometer may be considerably increased by « placing a candle on the cap... » [1].

Le quali esperienze del Bennet furono riprese e variate in più modi dal Volta, nel 1787, allorchè egli studiava l'elettricità atmosferica.

« Del resto non è credibile quanto anche una piccola aggiunta a questo « o a quell'istrumento già noto, può portarci avanti, agevolando, se non altro, « il cammino dell'esperienze. Di tal natura è l'addizione che il Sig. di Saus- « sure, dietro ad altre importanti correzioni, ha fatto all'elettrometro a boc- « cetta inventato già dal Sig. Tiberio Cavallo, di una sottil verga metallica « lunga circa due piedi, che si avvita al cappelletto di detto elettrometro « portatile: alla qual addizione tien dietro l'altra mia di un candelino acceso « posto in cima a detta verghetta, od asta metallica: nel che consiste final- « mente quel mio ritrovato, od artificio, di cui ho fatto cenno nella lettera « precedente, e intorno al quale ho promesso di intrattenervi in questa se- « conda » [2].

« Egli si fu dunque la grande facilità, che offersemi l'elettrometro in « tal guisa perfezionato da Saussure, e le belle osservazioni da esso lui fatte, « che m'invogliarono di riprendere le mie al principio di questo anno 1787, « nel corso delle quali studiandomi di rendere sempre più obbediente l'istru- « mento, ed atto a contrarre viemeglio l'elettricità dello strato d'aria, a cui « si innalza la punta del suo piccolo conduttore, m'avvenne sulla fine dell'in- « verno di fare la scoperta sopraindicata della prodigiosa influenza, che ha « in ciò un candelino acceso od una fiammella qualunque posta su detta « cima del conduttore; del qual mio ritrovato od artifizio, che è ciò che mi « ha data occasione di scrivervi queste lettere, e che deve quindi esserne « il soggetto principale, è tempo ormai che vi trattenga, mio signore, sic- « come ho promesso ».

. . . . .

« . . . . . ma in quella guisa che non fu cotesta invenzione del Sig. di Saus- « sure di piccolo momento, attesi i vantaggi che se ne traggono, così di « grande importanza, e ardisco dire maggiore, è ancora la mia: mercè di cui « giugne l'elettrometro a dar segni non solo assai più grandi dell'elettricità « atmosferica, e più al grado di essa corrispondenti, ma ciò che molto rileva, « indeficienti; come tra poco mostrerovvi » [3].

[1] A. Bennet, *Description of a new electrometer*. La Nota è datata Wirksworth, sept. 14, 1786; sta in *Phil. Trans.*, 1787, vol. 77, pag. 26. Nella ristampa del Hutton, vol. 16, pp. 173-76. London, 1809.

[2] A. Volta, *Lettere della Meteorologia elettrica al Professore Lichtenberg di Gottinga* (1787). Sta in *Collezione delle opere del cav.* ecc., Firenze, 1858, vol. 2, pag. 84.

[3] A. Volta, loc. cit. pp. 90-91.

Lo stesso Volta discusse, in una Nota alla *Quarta lettera della Meteorologia elettrica*, la quistione di priorità, riuscendo almeno a dimostrare la indipendenza fra le sue osservazioni e quelle del Bennet [1].

2) Ma se egli, per quanto riguarda i fenomeni di cui ci occupiamo in questo lavoro, descrisse con maggior ampiezza e maggiore precisione, non giunse però a vedere molto più di quanto il Bennet aveva visto.

(1) « Dopo la pubblicazione fatta nella Biblioteca Fisica d'Europa delle tre lettere « precedenti, mi occorse di vedere riportato in un'opera periodica inglese (Monthly Rewiew), « qual ritrovato del sig. Bennet, l'artifizio di armare di un candelino acceso, e meglio di « una piccola lanterna, il conduttore atmosferico, affine di aver segni più sensibili della « elettricità aerea.

« Ivi si riferisce qualmente egli abbia presentato su di ciò una Memoria alla So- « cietà R. di Londra, contenente un giornale di osservazioni da lui fatte con tal apparato « pel corso di qualche mese. Il sullodato valente elettricista è stato sicuramente condotto « a fare questa applicazione della fiamma, dall'aver osservato, come adattando un moccolo « acceso al suo delicatissimo elettroscopio a fogliette d'oro..., contraeva questo assai « meglio l'elettricità che colla nuda punta metallica: la quale esperienza è, tra altre « molte, riportata dal Sig. Adams nella nuova edizione del suo *Essay on Electricity*... « Or non facendosi parola in codest'opera stampata sulla fine del 1787 di tale importante « applicazione della fiamma per esplorare con vantaggio l'elettricità atmosferica, vi è tutto « il fondamento di credere, che solamente alla fine di detto anno, ed anche più tardi cioè « nel corrente 1788, abbia pensato il sig. Bennet a trarre un tal partito dalla fiamma. « Il giornale inglese infatti, che ne parla, è del mese di maggio o giugno 1788 e ne parla « come di cosa assai recente. La data all'incontro delle mie tre lettere pubblicate negli « antecedenti volumi della suddetta raccolta è del mese di luglio dello scorso anno 1787 e « dell'agosto seguente la data della IV, V e VI lettera, inviate le une e le altre di mano « in mano al Sig. Lichtenberg, e comunicate altresì poche settimane dopo ai Signori De « Saussure e Pictet ed altri amici, in occasione di un giro che feci nel settembre al lago « di Ginevra. Ognun comprende, che più antica, che quella di codeste lettere, si è l'epoca « delle prime mie esperienze di questo genere. Che se bramisi sapere di quanto ella è « più antica, dirò che cominciaron l'esperienze col cominciare del detto anno 1787, tempo « in cui m'avvisai di porre in cima all'elettroscopio atmosferico portatile prima un foche- « rello d'artificio, poi un semplice candelino od un solfanello, e da ultimo la piccola lan- « terna, le quali esperienze avendo avuto quel felice successo, che ho mostrato, ne diedi « parte poco dopo, cioè avanti la fine dello scorso inverno, al Sig. Saussure già nominato, « ai Sigg. Landriani, Moscati, Van Marum e ad altri miei amici e corrispondenti, ai quali « scrissi in succinto, ciò che in appresso son venuto più ampiamente esponendo in queste « lettere al Sig. Lichtenberg, che ora si pubblicano. Ho voluto fare palese tutto questo. « non per applaudirmi dell'anteriorità di una scoperta, la quale importa poco per il pro- « gresso della Meteorologia elettrica da chi sia stata fatta; ma per difendermi dall'accusa « che mi si potesse portare di plagiato: dalla qual accusa debb'essere ugualmente al co- « perto il Sig. Bennet, che senza saputa delle mie esperienze, in seguito alle sue proprie « è giunto al medesimo ritrovamento. In fine chiunque di noi sia stato il primo (che non « ardirei con tutte le presunzioni già allegate attribuirmi con piena sicurezza tal vanto) « siccome non è avvenuto, nè poteva avvenire, stante la nessuna comunicazione, che uno « apprendesse la cosa dell'altro: così ciascuno ha diritto di chiamarsi scopritore ». A. Volta, loc. cit., pp. 145-47, in nota.

Osservava il Bennet che una macchina elettrica in azione può *elettrizzare* l'aria di tutta una camera:

« The air of a room adjoining to that in « wich the electrical machine was used, was very sensibly electrified, wich « was perceived by carrying the instrument through it with its candle » (¹).

E il Volta ripeteva l'esperienza sotto una forma poco differente:

« Cercasi il mezzo, onde spandere opportunamente, e in breve tempo « l'elettricità di [una] boccetta nell'aria della stanza? la nostra fiamma « dissipatrice, del pari che raccoglitrice dell'elettricità, ce lo rappresenta. « Ecco il modo, tra i molti più o meno acconci, con cui io soglio procedere. « Tengo in una mano un bastone di cera di Spagna, in cima al quale arde « un candelino, od un solfanello, ritenutovi da un filo di ferro attorto in « forma spirale; e impugnata con l'altra mano la boccetta carica ne porto « l'uncino a toccare detto filo di ferro; e sì ve lo tengo applicato lo spazio « di un mezzo minuto, o di un minuto al più, aggirandomi intanto qua e là « per la stanza; per tal maniera quasi tutta la carica della boccetta svanisce « e si diffonde e attacca a quell'aria rinchiusa, raccogliendosi però in maggiore copia verso la volta.

« Ciò compito io posso, o subito, o, se più mi piace, dopo un'ora, due, tre, « quattro fare a mia posta nell'aria di questa camera tutte le sperienze che « si fanno coll'elettrometro atmosferico all'aperto, e farle coll'istessa riuscita: « vale a dire, che se inalzando codesto elettrometro atmosferico armato della « sola verga metallica senza fiamma, ottengo 2, 3, 4, 6 gradi di elettricità « puramente accidentale, o di semplice pressione, la quale viene per conseguenza distrutta senza risorsa da un sol toccamento del dito, adattando « invece alla mia maniera sulla punta di essa verga conduttrice il solfanello « acceso avrò immancabilmente segni due o tre volte più forti di un'elettricità reale e incessante, che risorgerà cioè dopo ciascun toccamento. Posso « anche per tal modo caricare un'altra boccetta di Leyden, raccogliendo in « questa l'elettricità sparsa dalla prima nell'aria della camera.

« Tralle molte sperienze dilettevoli di elettricità ardisco dire, che questa « merita una singolare attenzione, essendo a un tempo stesso assai istruttiva » (²).

3) Nel corso di fisica dell'Università di Genova, durante l'anno scolastico 1909-10, si era fatto cenno di queste esperienze del Volta; nacque allora ad uno di noi (Vacca) la curiosità di cercare fino a quale distanza, con un comune elettroscopio di Exner, armato di fiamma, si potesse ancora accertare l'effetto di una piccola macchina elettrica.

(¹) A. Bennet, loc. cit, pag. 175.
(²) A. Volta, loc. cit., pag. 166, in nota.

Adottammo fin da principio, senza farvi caso, una disposizione, la quale ci permise di riconoscere alcune particolarità del fenomeno, che al Bennet e al Volta erano sfuggite.

Bennet trasportava in qua e in là l'elettroscopio, e Volta si muoveva per la stanza con la bottiglia di Lejda e la fiamma, quando voleva disperdere nell'aria l'elettricità.

Noi abbiamo tenuto fermo l'elettroscopio e ferma la sorgente.

Le prime esperienze furono eseguite nella chiesa attigua all'Università. Ad un estremo di essa, dalla parte di via Balbi, avevamo collocato una macchina di Ramsden; una punta metallica orizzontale, diretta secondo l'asse della chiesa, e mantenuta in posto, ad un metro e mezzo dal suolo, da un sostegno isolante, comunicava per un cordoncino metallico col conduttore della macchina.

A quindici metri di distanza, in mezzo alla navata, si dispose l'elettroscopio di Exner, del modello ordinario, sopra un tavolino di legno; e su lo stesso tavolo un candeliere di vetro, con una candela stearica. La fiamma arrivava all'altezza di un metro e mezzo dal pavimento. Un filo di rame sottile, isolato, faceva comunicare il bottone dell'elettroscopio con la fiamma, nella quale entrava per l'appunto una delle sue estremità.

L'esperienza si faceva girando per qualche tempo il disco della macchina e mettendo poi a terra il conduttore (e la punta).

Con un cannocchiale posto lateralmente, a tre metri e mezzo dall'elettroscopio, si leggevano su la scala di quest'ultimo gli scostamenti delle foglie.

Il resultato in massima è questo: da principio, mentre la macchina agisce, le foglie dell'elettroscopio si vanno aprendo lentamente; quando la macchina si arresta, ricadono alquanto e poi scendono a poco a poco, ma dopo qualche minuto tornano ad aprirsi e raggiungono un massimo, per poi ridiscendere ancora.

Per fissare le idee, riportiamo senz'altro i dati relativi ad una delle prime esperienze (19 luglio 1909).

La macchina era stata girata per un minuto e le foglie dell'elettroscopio, durante il funzionamento, erano venute due volte a toccare i conduttori laterali, che servono ad arrestarle quando l'istrumento si vuole riporre e trasportare.

Fermato il disco e messa a terra la punta, la foglia di destra, della quale sola si teneva conto, si fermò alla divisione 18. Le posizioni successive risultano dalla tabella; i tempi sono contati dall'istante in cui la macchina cessò di agire.

TABELLA.

0′ 0″	18	5′ 0″	15
20″	18	20″	16
40″	18	40″	17
1′ 0″	18	6′ 0″	18
20″	17	20″	18
40″	16	40″	18,5
2′ 0″	15	7′ 0″	19.....!
20″	15	20″	18
40″	15	40″	17
3′ 0″	15	8′ 0″	16
20″	15	20″	16
40″	15,5	40″	16
4′ 0″	15	9′ 0″	15,5
20″	15	20″	15,5
40″	15	40″	15,5
		10′ 0″	15

Un andamento di questo genere suggerisce che il fenomeno possa essere dovuto ad un processo di diffusione.

La punta produrrebbe nel suo intorno un certo numero di particelle elettrizzate, che per il momento indicheremo col nome di ioni; tali particelle andrebbero poi gradatamente diffondendo nello spazio, e per la regione della fiamma passerebbe ad un certo tempo il massimo di concentrazione dell'onda ionica [1].

4) Che l'ipotesi sia accettabile, si riconosce con alcune semplici esperienze, le quali si possono eseguire anche in ambienti ristretti.

Si fa funzionare per qualche secondo la macchina di Ramsden, armata di punta, e poi, quando il disco è fermo e il conduttore scarico, si porta ad un paio di metri di distanza l'elettroscopio di Exner. Il bottone di questo è munito adesso di un'asta metallica orizzontale di 50 o 60 cm. di lunghezza, che gli si salda nel suo punto di mezzo; e l'asta si dispone in modo che il suo prolungamento passi per la punta.

[1] Come risulta dalla tabella, vi è alla salita e alla discesa un periodo di arresto, uno *scalino*, del quale avremo occasione un'altra volta di mettere in luce il significato.

La buona riuscita dell'esperienza dipende da molte circostanze accessorie, e in misura notevole dallo stato igrometrico.

L'essere la punta positiva o negativa non ha importanza, nemmeno dal punto di vista quantitativo.

Se ora si accosta la fiamma della candela, portata sempre dal candeliere di vetro, all'estremo dell'asta che è vicino alla punta, le foglie si aprono ed assumono ben presto una posizione di equilibrio. Passando la fiamma all'altro estremo, la divergenza diminuisce, mentre riportandola al punto di partenza, le cose tornano come prima.

L'esperimento si può ripetere per qualche minuto. Più tardi tutto succede come se il potenziale avesse preso ai due estremi dell'asta un medesimo valore.

Chimica. — *Sulla reazione Angeli-Rimini delle aldeidi.* Nota del Corrispondente L. Balbiano.

In una Nota pubblicata nei Rendiconti [1] di quest'Accademia, uno dei miei collaboratori nello studio « dell'azione della soluzione acquosa di acetato mercurico sui composti olefinici », mi muove con tono alquanto acre, alcuni appunti sull'interpretazione che io ho dato alla costituzione dei composti di disidratazione che si ottengono dai glicoli preparati col mio metodo di ossidazione coll'acetato mercurico. La base della mia interpretazione era che detti composti, dando la reazione dell'Angeli-Rimini coll'acido benzolsolfin-idrossilaminico del Piloty, dovevano avere *funzione aldeidica* e non chetonica, poichè questi ultimi composti non potevano, così almeno si riteneva allora da tutti, dare acidi idrossamici caratterizzati dalla formazione di un sale ramico poco solubile, e da un sale ferrico solubile con colorazione rosso-viola, nell'acqua.

In seguito un anno dopo Fourneau e Tiffeneau [2] descrissero sommariamente alcune aldeidi ottenute per trasposizione d'isomeri ossidi alchilici, ma io non detti gran peso — cosa di cui il mio giovane collaboratore e critico mi rimprovera acerbamente — alla descrizione di tali composti, sia per la loro origine dinamica un po' dubbia per stabilirne la costituzione, sia per la fiducia che m'inspirava la reazione Angeli-Rimini per stabilire la funzione aldeidica, e cercai di preparare l'aldeide p-metossiidrocinnamica con metodi che non lasciassero alcun dubbio sulla sua costituzione, per confrontarla col prodotto da me ottenuto nella disidratazione del glicole dell'anetolo. Fallitomi i diversi tentativi fatti, cosa che il mio critico rileva con una certa compiacenza che dimostra l'amabilità del suo animo, ho ripreso con qualche dettaglio lo studio della reazione Angeli-Rimini sopra il composto derivante dai due glicoli stereoisomeri dell'anetolo, argomento che per me aveva un interesse di secondaria importanza per lo sviluppo

[1] Rend. Acc. Lincei, 1911, pag. 940.
[2] Compt. Rend., 141, 662 (1905).

della mia reazione dell'acetato mercurico. Le esperienze fatte ribadirono in me la convinzione che il prodotto ottenuto era *specie chimica unica* e doveva essere *aldeide* per la detta reazione Angeli-Rimini.

E qui mi permetto di osservare al mio giovane critico che quando si vuol prendere il proprio maestro in difetto di ragionamento logico e sorprenderlo in fallo di sofisma, bisogna anzitutto leggere attentamente quello ch'egli ha scritto [1], se no si corre il rischio di suggerire quello che precisamente egli ha fatto.

Nel maggio dell'anno passato il sig. Tiffeneau [2] ritornò sull'argomento e negando, senza provarlo, ogni valore alla reazione Angeli-Rimini come diagnostica distintiva delle aldeidi, ribadì la sua idea sulla costituzione chetonica di questi derivati. In presenza delle accennate due interpretazioni, l'unica via da seguire per risolvere il problema era di assicurarsi anzitutto dell'identità delle due serie di prodotti; perciò inviai al prof. Tiffeneau un campione del mio prodotto derivante dal glicole dell'anetolo, invitandolo a ripetere su di esso la reazione Angeli-Rimini coll'acido del Piloty; e lui gentilmente mi trasmise un po' del suo prodotto sul quale ripetei io stesso la reazione. I due prodotti naturalmente dettero ai due sperimentatori lo stesso risultato, cioè la reazione idrossamica comprovante l'identità, come mi confermò per lettera il Tiffeneau. Rimaneva perciò da sperimentare la stessa reazione sull'anisilchetone, preparandolo con altri metodi. Preparai

(1) Per comodo del lettore e risparmiargli la noia del confronto trascrivo quanto allora scrissi.

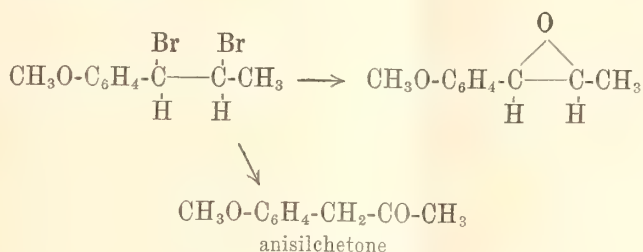
Rend. Linc., 1908, pag. 262. « La reazione Angeli-Rimini coll'acido idrossilaminico del Piloty ha luogo in modo incompleto perchè una parte dell'aldeide si resinifica coll'alcali adoperato. *Nel residuo, separato il sale di rame dell'acido idrossamico, si può mediante la semicarbazide ricuperare l'aldeide inalterata e questa ha le proprietà del composto primitivo e sottoponendola di nuovo alla reazione Angeli-Rimini coll'acido del Piloty si ha nuovamente una seconda porzione di sale di rame, resine ed aldeide inalterata che dà una nuova porzione di semicarbazone.....*, e ribadisco la stessa cosa a pag. 265 nella descrizione delle esperienze. Ho fatto precisamente quello che il mio mentore suggerisce, ma la libidine di critica gli esalta e confonde il cervello e non capisce che scrivendo quanto segue demolisce se stesso: « Ognuno vede che per potersi (?) venire alla conclusione che Balbiano ha già fatto delle sue esperienze, la reazione Angeli-Rimini non andava applicata solo all'olio che si ricupera per estrazione con etere dopo un primo trattamento con acido di Piloty, ma principalmente al prodotto carbonilico ricavabile dall'idrolisi del semicarbazone fondente a 175-176°. *Solo avendo reazione positiva su questo prodotto si sarebbe potuto legittimamente affermare che il composto carbonilico a cui corrisponde un tal semicarbazone è un aldeide.....* ». Ripeto, il mio critico suggerisce appunto quello che ho fatto e dando tale suggerimento è caduto nel ridicolo e nel caso speciale di un allievo al proprio maestro la cosa prende un aspetto ancora più antipatico che fa pensare al detto schopenhaueriano « più imparo a conoscere gli uomini, più amo i cani ».

(2) Compt. Rend., 1910.

perciò questo prodotto col processo di Höring [1] che ha per punto di partenza il bibromoanetolo

$$CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}\overset{Br}{\underset{H}{C}}\text{—}\overset{Br}{\underset{H}{C}}\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}\underset{H}{C}\overset{O}{\text{—}}\underset{H}{C}\text{-}CH_3$$

$$\searrow$$

$$CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_3$$

anisilchetone

e dal semicarbazone, depurato per successive cristallizzazioni dall'alcool e dal p. f. 175-176°; rimisi in libertà il chetone. Questo chetone si comportò nella reazione Angeli-Rimini col reattivo del Piloty esattamente come il composto ottenuto colla disidratazione del glicole dell'anetolo. Il collega prof. Angeli, dietro mia preghiera, mi mandò gentilmente un piccolo campione, pochi centigrammi di un suo preparato dell'ossima dell'anisilchetone del Wallach, dal quale composto rimisi in libertà il chetone e gli rimandai qualche milligrammo del sale ramico dell'acido idrossamico ottenuto col reattivo del Piloty e dal residuo potei isolare qualche milligrammo del semicarbazone p. f. 175-176°.

L'esperienza comparativa insegna perciò che anche l'anisilchetone, preparato con due procedimenti differenti, dà la reazione Angeli-Rimini con l'acido del Piloty epperciò detta reazione non può più ritenersi come caratteristica e distintiva delle aldeidi.

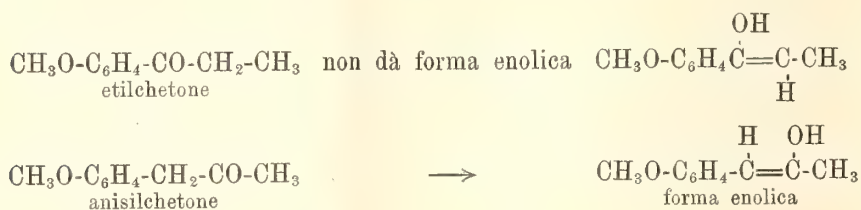
Rimaneva però un punto non chiarito nella controversia ed era che il chetone isomero, $CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_3$, preparato per azione dell'idrato potassico sciolto in alcool sul dibromoanetolo, non dava la reazione Angeli-Rimini coll'acido del Piloty, come ho scritto nella mia Nota [2], fatto che posso anche ora riconfermare. La mancanza di detta reazione mi dà la chiave dell'interpretazione del fenomeno e potrà forse suggerire al mio collaboratore e critico qualche riflessione che lo renda cauto nel pubblicare nella Gazzetta chimica italiana la parte sperimentale della sua critica.

Si sa che la catena *allilica*-$CH_2\text{-}CH{=}CH_2$ si trasforma in catena *propenilica*-$CH{=}CH\text{-}CH_3$ per azione degli alcali, ma che finora non si è riusciti a produrre la trasformazione inversa. Or bene la spiegazione che pel momento mi pare la più razionale per interpretare il comportamento differente dei due chetoni isomeri stia appunto nel fatto che l'anisilchetone possa esistere o trasformarsi parzialmente nella forma *enolica*, mentre il

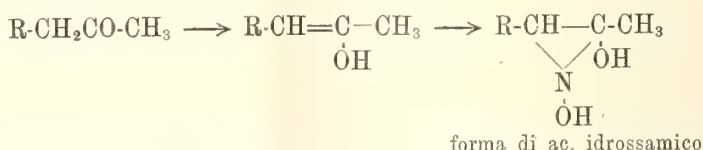
[1] Berl. ber., t. 38, 3477 (1905).
[2] Rend. Lincei, 1907, pag. 480.

chetone etilico non possa esistere o trasformarsi nella detta forma tautomera

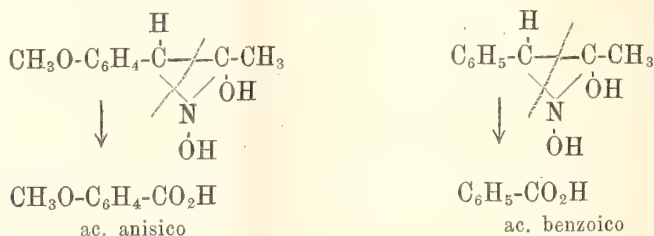
$$\underset{\text{etilchetone}}{CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_3} \quad \text{non dà forma enolica} \quad CH_3O\text{-}C_6H_4\overset{OH}{C}{=}\underset{H}{C}\text{-}CH_3$$

$$\underset{\text{anisilchetone}}{CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_3} \longrightarrow \underset{\text{forma enolica}}{CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}\overset{H}{C}{=}\overset{OH}{C}\text{-}CH_3}$$

Allora si spiegherebbe come nel caso dell'etilchetone manchi la reazione Angeli-Rimini, mentre nel caso della forma enolica il nitrossile $\underset{\|}{N\text{-}OH}$, messo in libertà dall'acido del Piloty mediante l'alcali, si addizioni al doppio legame e formi un composto a funzione di acido idrossamico, che dà le note reazioni del sale di rame e la colorazione rosso-viola del sale ferrico, secondo i seguenti schemi:

$$R\text{-}CH_2CO\text{-}CH_3 \longrightarrow R\text{-}CH{=}\underset{OH}{C}\text{-}CH_3 \longrightarrow R\text{-}CH\text{—}C(OH)\text{-}CH_3 \text{ (ponte } \underset{OH}{N}\text{)}$$

forma di ac. idrossamico

Ho esteso per ora la reazione Angeli-Rimini al benzilmetilacetone $C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_3$ e da esso per mezzo dell'acido del Piloty, ho ottenuto il composto idrossamico, che ho analizzato sotto forma di sale ramico [1]. Gr. 1 di chetone mi dettero circa gr. 0,15 di sale ramico. L'idrolisi, mediante acido cloridrico o solforico, diluiti, del sale ramico mi ha dato acido benzoico e sostanze resinose, precisamente come l'idrolisi del sale ramico dell'anisilchetone mi dette ac. anisico, sostanze resinose e quel composto $C_6H_7NO_4$ di cui non ho ancora stabilito la natura. La formazione di questi due acidi si spiega in modo facile e chiaro

$$CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}\overset{H}{C}\text{—}C(OH)\text{-}CH_3 \text{ (ponte } \underset{OH}{N}\text{)} \;\downarrow\; \underset{\text{ac. anisico}}{CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}CO_2H}$$

$$C_6H_5\text{-}\overset{H}{C}\text{—}C(OH)\text{-}CH_3 \text{ (ponte } \underset{OH}{N}\text{)} \;\downarrow\; \underset{\text{ac. benzoico}}{C_6H_5\text{-}CO_2H}$$

Mi propongo per avvalorare la mia interpretazione di estendere lo studio al chetone isomero $C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_3$, pel quale composto si deve prevedere

[1] Per l'analisi di questo sale si devono prendere precauzioni speciali perchè al riscaldamento deflagra. È una polvere microcristallina di color verde-cromo.

la mancanza della reazione Angeli-Rimini coll'acido del Piloty, come ho ripetutamente dimostrato non darla il chetone CH_3O-C_6H_4-CO-CH_2-CH_3.

Riassumendo quindi le diverse fasi della controversia col prof. Tiffeneau devo concludere che la mia prima interpretazione della costituzione *aldeidica* dei prodotti di disidratazione dei glicoli dell'anetolo non trova più la base granitica che ritenevo, e con me tutti i chimici, avesse quando l'emìsi, perchè ho dovuto convincermi sperimentalmente che la reazione Angeli-Rimini con l'acido del Piloty viene data anche da alcuni *chetoni* nella loro forma enolica.

Non avrei reso di pubblica ragione queste ricerche ancora incomplete perchè manca la dimostrazione sperimentale comprovante che il composto di disidratazione del glicole sia una miscela delle due forme tautomere dell'anisilchetone, oppure se la forma enolica prenda origine dall'eccesso di idrato potassico nella reazione Angeli-Rimini, ma la pubblicazione del mio collaboratore rese necessaria una risposta immediata.

Chimica. — *Localizzazione e distribuzione dell'essenza nella Seseli Bocconi e nel Crithmum maritimum* Linn. [1]. Nota di L. Francesconi ed E. Sernagiotto, presentata dal Socio E. Paternò.

Come già abbiamo fatto per un'altra pianta ad essenza, da noi studiata, il *Bupleurum fruticosum*, e come è nostra intenzione fare anche per le altre che eventualmente ci sarà dato di studiare, anche di queste abbiamo voluto fare un breve studio microchimico, per renderci conto della localizzazione delle essenze, che noi stiamo studiando, nelle piante e del suo modo di passare da organo ad organo.

La *Seseli Bocconi* è un'Ombrellifera (Orbisettile).

Pianta a caule suffrutescente alla base, con foglie ternate, decomposte in lacinie lineari lanceolate, le più giovani carnosette, le più vecchie subcoriacee, colle vagine peziolari estreme quasi afille, ombrelle 8-10 radiate, gli involucretti con foglioline libere più brevi dell'ombrella, con frutti oblunghi, più grossi sui gioghi. carenati.

La radice che si conficca nelle commessure delle roccie, è grassa; ha molti ceppi lunghi da 30 a 50 cm., ascendenti, erettili, cilindrici, striati, suffrutescenti alla base, colle vagine e coi residui dei picciuoli vecchi e giovani adunati alla base. Il caule è poco e raramente ramificato, con rami alterni, raramente alcuni opposti. Le foglie inferiori più o meno picciuolate,

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R^a. Università di Cagliari.

decomposte in tre lacinie o tre volte tripartite, in lacinie profondamente bi o tripartite o bi-trifide, con laciniette lineari, lanceolate, piane uninervie, larghe due a quattro millimetri, intere, con apice acuto od ottuso. Le foglie caulinarie mediane sono più brevemente picciolate, o attaccate colla vagina peziolare, meno divise in laciniette, un poco più strette, le vagine peziolari superiori terminano in laminetta fogliacea piccola, tripartita nel senso della lunghezza, o indivisa, a volte mancante.

I picciuoli delle foglie più basse sono cilindrici, gli altri in forma di passaggio, canaliculati, tutti striati, le vagine peziolari amplessicauli, le più alte più concave e spesso un poco più larghe e più lunghe.

Le ombrelle hanno grossi pedicelli, sono all'estremità del caule e sui rami terminali, apposite foglie, ramificate poi in ramificazione primaria, per la divisione dell'estremità del caule.

Gli involucri sono nulli o mono-tetrafillati, con foglioline brevi, triangolari, submembranose, molto più brevi dell'ombrella.

Gli involucretti con foglioline strettamente lanceolate, o lineari, acuminate, più lunghe dei raggi delle ombrellette.

Le ombrellette hanno 10-20 fiori. Calici con denti triangolari, brevi, petali bianchi o rosei, glabri o un poco pubescenti sul dorso. Stami glabri, antere gialle. I pedicelli fruttiferi quasi eguali o una volta e mezzo più lunghi del frutto, gli interni più brevi. Frutto oblungo, con gioghi carenati, grassetti, acuti, con vallecole munite di una vitta; la faccia su cui si attacca il carpoforo munita di due vitte. Gli stili solo divergenti o flessibili, circa della lunghezza dello stilipodio.

La pianta è erba glaucescente, variabile, o glabra fino alle ombrellette, o con cauli superiormente e con le ombrellette leggermente pubescenti. I frutti anche più giovani, sono glabri o polverosi.

Vive nelle rocce, in località piuttosto calde. Noi la trovammo in grande abbondanza nell'isola di Carloforte (Sardegna), in una localià detta Tacche bianche, di fronte all'isola Piana, dove vive sopra delle trachiti nude, a picco sul mare.

Sinonimie: *Bubon siculus* Spr.; *Crithmum siculum* Boccon.

Localizzazione dell'essenza nelle piante verdi aeree.

Foglia. — Nella foglia abbiamo esaminato separatamente le laciniette estreme, quelle su cui si inseriscono queste ed il picciuolo.

Laciniette estreme. La sezione di queste laciniette va dalla forma a cuore, verso alla base, ad una forma più compressa, munita di un solco profondo sulla pagina superiore, cui corrisponde una carenetta nella pagina inferiore, verso l'estremità del lembo.

L'epidermide è fortemente cutinizzata. glabra, con piccole cellule rettangolari, spesso in due assise. La struttura dei due tessuti fondamentali, che sono caratteristici per le foglie, il parenchima a palizzata ed il paren-

chima lasso, sono in questa foglia assai poco differenziati, trattandosi anche di una foglia piuttosto grassa, ed il palizzata, che si trova naturalmente alla pagina superiore del lembo, si distingue solo per una maggiore lunghezza degli elementi e per una maggiore compattezza.

I due tessuti si incontrano e si confondono lungo i margini fogliari, che sono grossi e arrotondati.

Il mesofillo è formato da grandi elementi, con parete cellulosica poco ispessita, privi per lo più di cloroplasti, costituenti un tessuto che ha lo aspetto di un tessuto midollare molto giovane.

In questo parenchima sono immersi i fasci, a decorrenza parallela alla nervatura mediana, dei quali uno, il quale si trova in corrispondenza della carenetta della pagina inferiore, è il più importante, e gli altri, di minore grandezza, si trovano nei due lobi che si vengono a delineare nella foglia dal solco mediano. Questi hanno, nella regione rivolta in basso, il floema, un grande vaso di sezione circolare od ovale, circondato da piccole cellule rettangolari, che formano come una specie di guaina.

Le cellule epidermiche dànno di raro la reazione dell'essenza e solo saltuariamente, e pure assai poco marcata la dà il tessuto lasso. Il palizzata reagisce più fortemente. Manca la reazione nel tessuto centrale.

Questa però è molto manifesta e nettissima nei tre grandi vasi summenzionati, in cui spesso tutta la luce è riempita dall'essenza, che per lo più si dispone in gocciole più o meno grosse lungo le pareti.

Lacinie di ordine precedente. — Le laciniette che abbiamo preso in esame, rappresentano la terza divisione della foglia. Esse si raggruppano, tre alla volta, sopra altre lacinie di ordine quindi inferiore, che hanno una struttura un poco diversa, e che si riuniscono a lor volta in altre, le quali si inseriscono sopra il picciuolo e con questo sul caule.

In queste lacinie di ordine inferiore, il numero dei vasi è minore della somma dei vasi i quali si trovano nelle tre lacinie che da esse si distaccano. Infatti essi sono per lo più in numero che va da 5 a 7.

Si vede quindi che nella ramificazione delle foglie, alcuni dei vasi si ramificano. La struttura di essi vasi è però la stessa, così pure la loro ubicazione rispetto ai tessuti fogliari. La sezione è però un poco più arrotondata, dovendo ogni lobo portare, anzichè un solo vaso, due o tre.

Picciuolo. — Il picciuolo, col quale la foglia si attacca al caule, ha una struttura del tutto differente. La sua sezione è quasi circolare, un poco compressa dalla parte affacciata al caule stesso. Il tessuto fondamentale è del tutto simile a quello del mesofillo. L'epidermide è fortemente cutinizzata e formata anche di parecchi strati di cellule a parete ispessita. Sotto a questa si trova un piccolo strato parenchimatico a cellule clorofilliche.

Nel tessuto fondamentale sono immersi i fasci fibro-vascolari, in numero di 9-11, muniti di spessa guaina collenchimatica.

Essi sono disposti attorno ad una circonferenza concentrica colla sezione dell'organo.

Tra questo cerchio e l'epidermide stanno, per solito, in corrispondenza a ciascun fascio, dei grandi vasi, di struttura analoga a quelli delle foglie.

L'essenza si svela specialmente nello strato verde subepidermico, ma non in grande quantità, mentre è ben manifesta la reazione nei vasi caratteristici, dove si trova, come al solito, allo stato di gocciole, aderenti alle pareti. Pochissime ve ne sono nelle cellule epidermiche e solo saltuariamente. Anche nei vasi del sistema vascolare, specie nella regione del floema, si trovano dei sottili vasi, i quali dànno le reazioni caratteristiche.

Caule. — Il caule ha una struttura normalissima, con netta differenziazione del cilindro corticale e del cilindro centrale; tra i due esiste una vera e propria guaina, formata dai fasci fibrovascolari, e dall'insieme delle loro guaine collenchimatiche. Il cilindro corticale ha le cellule immediatamente subepidermiche verdi ed in esse, a profondità variabile, si trovano dei vasi, alternati, grandi e piccoli, di struttura del tutto simile a quella già riscontrata per i vasi delle altre parti verdi aeree.

In essi specialmente si svela la presenza di gocciole di essenza, lungo le pareti. Un poco di questa si trova pure nella regione verde subcorticale, dove però non è abbondante.

Anche in questo caso vi sono dei piccoli vasi che decorrono nei fasci fibro-vascolari e che dànno la reazione delle essenze. In complesso però la pianta non è molto ricca di essenza.

A differenza di quanto si osserva in molte altre, manca nelle cellule epidermiche, e non è molto evidente in tutti i tessuti verdi.

La pianta però è fornita di un vero sistema circolatorio dell'essenza stessa, ed esso è costituito dai ricordati vasi, i quali decorrono regolarmente secondo l'asse maggiore della pianta, mantenendosi paralleli per lunghi tratti.

Il *Crithmum maritimum* è un'Ombrellifera (Orbisettile).

Pianta a radice multipla, con cauli da 10 a 20 cm. cilindrici, striati, alternatamente ramificati o semplici, ascendenti ed eretti, a volte flessuosi, alla base legnosi.

Foglie inferiori picciolate, picciuoli cilindrici, canaliculati, dilatati alla base in vagina membranosa ai lati.

Ombrellule multiflore, tutte fertili. Involucri ed involucelluli con foglioline acute, brevemente acuminate e prima lanceolate, molto più brevi delle ombrelle, le altre oblunghe, parimente lanceolate, poco più brevi dell'ombrelletta.

Calice con margine ridotto, petali subrotondi, integri, involuti, con lacinia obovata. Frutto ovat-elittico, col perimetro della sezione trasversale suborbicolare, pericarpio spugnoso. Il mericarpio ha cinque gioghi, acuti, i

laterali marginanti, vallecole senza vitte, l'albume semicilindrico, libero, con molte vitte. Il carpoforo solo bipartito.

I pedicelli fruttiferi lunghi quanto il frutto o poco più brevi. Stili con stilipodi alquanto più brevi, un poco divergenti, conici.

Erba salsa, giallo-verde, glabra, fruttescente alla base. Foglie grasse, le inferiori ternate, le superiori ternate e trisette, le lacinie in segmenti strettamente lanceolate. Gli involucri con foglioline lanceolate, integre. Fiori verdognoli o giallo-verdi.

Foglia. — Esame delle lacinie estreme. Le lacinie estreme della foglia sono carnosette, la loro sezione trasversale è allungata, presentante una carena sulla pagina inferiore del lembo, in corrispondenza della nervatura mediana.

L'epidermide delle due faccie è formata da un solo strato di cellule piatte, di sezione rettangolare, a membrana fortemente ispessita, ricoperta da una cutina piuttosto spessa.

I tessuti fondamentali, il palizzata ed il tessuto lasso, sono molto poco diversi tra loro, giacchè il secondo è compatto quanto il primo, nè ha le abbondanti lacune che caratterizzano per solito questo tessuto.

I due strati sono separati da un tessuto fondamentale, piuttosto lasso, con cellule a clorofilla. Sui bordi del lembo, arrotondati ed ingrossati, i due tessuti verdi si riuniscono. Il sistema vascolare è immerso nel mesofillo.

La struttura della foglia, in queste lacinie, si avvicina molto a quelle delle foglie bilaterali.

Il sistema vascolare è formato da una nervatura principale, da cui si staccano poi delle altre nervature secondarie, le quali decorrono per lunghi tratti parallele alla nervatura principale.

In corrispondenza di questa, vi è la già indicata carena nella pagina inferiore, anzi si nota che ad essa corrisponde, anzichè il tessuto verde, un cordone collenchimatico, il quale è separato dalla nervatura mediana da un canaletto a sezione rotonda od ovale, che ha le pareti formate da piccole cavità. Come questi ve ne sono altri due, che decorrono vicino ai margini del lembo, immediatamente sotto ai tessuti verdi.

La reazione dell'essenza si nota, con notevole intensità, diffusa in tutti i tessuti verdi subepidermici. Non è presentata che raramente e sporadicamente dalle cellule epidermiche, immediatamente poste sotto alla cutina. Non è presentata menomamente da tessuto centrale della foglia.

Nei fasci fibrovascolari si trovano dei piccoli vasi in cui si nota la reazione positiva, che però è specialmente manifesta nei tre vasi già notati. In questi, come avviene per solito, l'essenza si dispoae allo stato di gocciolette lungo le pareti.

La posizione di questi vasi e la positività della reazione è costante e regolare.

Nella ramificazione del lembo che precede le lacinie ora esaminato, la costituzione e la distribuzione dei tessuti è notevolmente diversa.

La sezione è quasi circolare, con un solco che guarda dalla parte verso il caule, ed una leggerissima costola dalla parte diametralmente opposta.

Il tessuto centrale non ha più clorofilla, ed ha l'aspetto di un tessuto acquifero o di riserva. Subito sotto all'epidermide vi è uno strato di parenchima a cellule verdi, sottile, compatto, interrotto, tratto tratto, da cordoni collonchimatici piuttosto sottili, cui corrisponde poi, verso il centro, subito fuori del tessuto verde, un vaso di sezione circolare od ovale, di struttura analoga a quella dei vasi fogliari. Il numero di questi vasi è notevole, giacchè a volte se ne contano da quattordici a sedici in una sola sezione. Il sistema vascolare è portato all'interno, verso il centro, dove costituisce tre fasci immersi nel tessuto centrale. La reazione dell'essenza vi ha minore intensità che non nelle lacinie estreme, tuttavia è marcata nella regione parenchimatica subcorticale, nei vasi corrispondenti ai cordoni collenchimatici, ed in alcuni vasi dei fasci fibrovascolari.

Picciuolo. — La posizione che serve da picciuolo ha una struttura più complessa.

La maggior parte della sezione è formata da cellule a parete cellulosica, compresse fra loro, che costituiscono un tessuto fondamentale dell'organo. In questo sono immersi i fasci fibrovascolari, i quali stanno attorno ad un cerchio concentrico alla periferia della sezione stessa, e vi delimitano una specie di midollari. Sotto l'epidermide si trova il solito parenchima verde, che però è continuamente interrotto da cordoni collenchimatici, cui corrisponde verso l'interno dell'organo, un vaso di struttura analoga a quella dei vasi già descritti per gli altri membri. Alcuni però di questi cordoni, anzichè avere un vaso che loro corrisponda nel tessuto fondamentale, hanno il vaso nell'interno del cordone stesso, il quale funge così da guaina. L'epidermide, fortemente cutinizzata, ha cellule piccole, compresse. Le cellule epidermiche dànno nettamente la reazione dell'essenza, come pure la dànno tutte le regioni verdi, in cui anzi assume una notevole intensità.

Tutti i vasi periferici, sia quelli immersi nel tessuto collenchimatico, sia quelli che non lo sono, contengono notevole quantità di essenza. Le reazioni riescono pure positive per certi vasi nell'interno dei fasci fibrovascolari.

Caule. — Il caule ha epidermide fortemente ispessita, con un solo strato di cellule. Il cilindro corticale, ha solo un piccolo strato di cellule verdi, immediatamente sotto all'epidermide, sotto alla quale si trova però prima una intera guaina di cellule collenchimatiche o in via di suberizzazione.

Dopo il tessuto verde, vi è un tessuto abbondante, a cellule grandi, in grande numero vuote, con ufficio evidentemente meccanico. Verso la periferia, sotto al parenchima verde, in questo tessuto stanno immersi in numero notevole dei vasi analoghi perfettamente a quelli del picciuolo. Il cilindro cen-

trale dà una guaina, formata dai fasci e da cellule a parete fortemente ispessite che li accompagnano. Il centro del caule è un normale midollo.

L'essenza si trova nelle cellule epidermiche in quantità notevole, ed in alcune delle cellule del sottostante parenchima. Tutti i vasi che sono immersi in questo o che ne sono fuori, dànno la reazione dell'essenza che si presenta colle solite goccioline. Nella regione più esterna del floema, nei fasci fibrovascolari, dà la reazione dell'essenza.

La stessa reazione è data pure da altri piccoli vasi che di questi fasci fanno parte.

In complesso, la quantità dell'essenza nella pianta non è molto grande. Essa si trova specialmente nelle regioni a funzione assimilatrice, non sempre nell'epidermide, manca nei tessuti che fungono da magazzino di riserva. Esiste un vero sistema circolatorio dell'essenza, costituito da vasi di non grande sezione, che decorrono regolarmente nella pianta, parallelamente all'asse principale, ma che pare non sbocchino all'esterno.

Tecnica microchimica seguita. — Le sezioni si fecero in verde, mediante inclusioni in midollo di sambuco, con un microtomo a mano, tipo Fiori-Koristka.

I preparati sono inclusi in gelatina glicerinata, che si presta assai bene per questi generi di lavori. Per le reazioni specifiche, rimandiamo alla Nota precedente, sul *Bupleurum fruticosum.*

Chimica. — *Essenza della Santolina. Santolina Chamaecyparissus* L. (1). Nota I di L. Francesconi e P. Scarafìa, presentata dal Socio E. Paternò.

La santolina *Chamaecyparissus* L. appartiene alla famiglia delle composite. Volgarmente è chiamata *Santolina*, *cipresso degli orti*, *crespolina.* È pianta perenne, suffrutticosa, medicamentosa, ornamentale, da piena terra.

Ha foglie completamente sviluppate, a denti lunghi al più due millimetri in 4 o 6 file ed in piani differenti. Fiori gialli o cedrini, in infiorescenze a capolino.

Cresce nei luoghi aridi, sassosi e, per lo più, calcarei, della regione mediterranea e submontana in Liguria, Toscana, presso Viterbo, nell'Abruzzo, nel Salernitano, in Sardegna, in Corsica e in Sicilia. Si coltiva nei giardini per fare i bordi alle macchie ornamentali.

Si moltiplica per seme e per talea. Odore penetrante.

È usata come insettifuga, specialmente per allontanare le tarme dagli abiti e dalla biancheria.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Cagliari.

Localizzazione dell'essenza. — Lo studio della localizzazione fu fatto specialmente nel caule e nelle foglie fresche.

I preparati, tutti da materiale fresco, furono trattati con i soliti reattivi delle essenze: *Acido osmico*, in soluzione dall' 1,5 al 3 %; *Soluzione di Fe Cl_3*; *Soluzione idroalcoolica di Sudan III.* Con gli stessi reattivi si fecero saggi sull'essenza integrale estratta dalla pianta, a titolo di controllo.

Risultati migliori si ottengono con l'acido osmico, che per azione dell'essenza dà una caratteristica colorazione nera, dovuta alla precipitazione di osmio metallico.

Dalle osservazioni eseguite, risulta:

Il caule della santolina è di una struttura caratteristica, per l'abbondanza dei tessuti collenchimatici che contribuiscono a renderlo resistente. Il cilindro corticale è distinto da quello centrale da un cambio ben differenziato, decorrente fra due strati di cellule collenchimatiche, in cui sono immersi i fasci fibro-vascolari. Il cilindro corticale ha un' epidermide coperta da numerosissimi peli ramificati, pluricellulari, sterili per la massima parte.

Vi sono dei peli glandulari formati da grosse cellule a contenuto granulare, con gocciole oleose, sostenuti da cellule che sporgono alquanto dallo strato epidermico più estremo.

Questi peli si colorano intensamente con i reattivi indicati e fungono da glandole escretrici. Se ne notano alcuni conservanti la forma di coppa, vuoti all' interno, costituiti cioè dalla sola membrana cellulare. Questi, naturalmente, non dànno alcuna reazione.

L'epidermide è coperta da uno strato distinto di cutina, che ne segue tutte le anfrattuosità. Con i reattivi soliti la cutina assume una discreta colorazione, la quale, secondo lo Charabot, più che all' essenza è dovuta ai grassi contenuti nella cutina stessa.

Le cellule epidermiche, che hanno una membrana alquanto ispessita, e una sezione rettangolare, dànno una reazione negli strati medî; nessuna reaziene in quelli sottostanti, che non contengono essenza.

Nella regione floematica dei fasci vascolari, e in qualche raro caso anche nello xilema, si nota qualche areola che reagisce; probabilmente si tratta di vasi che contengono l'essenza. La reazione manca assolutamente nella zona del cambio.

Il cilindro centrale è formato di cellule collenchimatiche nella parte esterna e, nella interna, di cellule grandi e vuote costituenti un midollo ben distinto.

In complesso la quantità di essenza contenuta nel caule è piccola.

Al contrario l' essenza si trova in notevole quantità nelle foglie. Queste hanno una struttura piuttosto anormale. Non essendo laminari, i tessuti non sono così differenziati come nelle foglie ordinarie. Tuttavia si distingue in

esse un'epidermide, soprastante ad un tessuto a palizzata abbastanza ben definito, formato di cellule allungate e cilindriche, ricchissime di cloroplasti.

Sotto al tessuto a palizzata, verso il centro della foglia, comincia un parenchima lasso, spugnoso, a cellule irregolari, delimitanti delle cavità notevoli.

Tra questi tessuti sta il sistema vascolare, con nettissimi tubi a spirale e punteggiati, e con qualche tubo cribroso.

Le cellule epidermiche sono spesso fornite di peli sterili o glandulari. Queste cellule contengono moltissima essenza, a giudicarne dalla colorazione che assumono con i varî reattivi; colorazione intensa dànno ancora le cellule del tessuto a palizzata; debole, invece, quelle del tessuto lasso sottostante.

Nella regione dei fasci fibro-vascolari si notano grandi zone, di solito allungate, parallele ai vasi stessi, piuttosto regolari nei contorni, e che dànno le reazioni caratterizzanti l'essenza. Probabilmente si tratta di vasi escretorî o circolatorî, che sotto l'azione del rasoio sezionatore si dilatano, versando il contenuto; ed infatti in alcuni preparati, ottenuti senza che il rasoio toccasse i vasi, questi si sono notati colorati intensamente e con la caratteristica forma di vasi decorrenti a leggera spirale, con accrescimenti centripeti della membrana, di forma un po' dissimile da quella degli accrescimenti dei vasi comuni.

Probabilmente questi vasi di forma caratteristica costituiscono un sistema circolatorio speciale dell'essenza; non esclusivo, peraltro, perchè anche vasi comuni scalariformi dànno le reazioni dell'essenza.

Riepilogando, l'essenza è localizzata specialmente nei tessuti epidermici e nel palizzata delle foglie, tessuto, come sappiamo, a funzione essenzialmente assimilatrice.

Estrazione della essenza. — Per l'estrazione della essenza si usava un comune alambicco della capacità di 15 litri circa.

Riempita la caldaia di Santolina, previamente tagliata, nei fusti, in frammenti grossolani, si aggiungeva acqua sino a due terzi di altezza del recipiente (circa 8 litri per 5 o 6 chilogrammi di Santolina). Il distillato lo si raccoglieva in una boccia fiorentina; durante l'estrazione si aggiungeva periodicamente acqua calda, sino all'esaurimento della pianta. L'ultima fu fatta invece in corrente di vapore, alla pressione di atmosfere $1\ ^1/_2$. L'estrazione avvenne in minor tempo, ma con identica resa.

La prima fu fatta nel febbraio del 1909. Da kg. 2 di santolina in piena vegetazione, si ottennero cc. $8\ ^1/_4$, pari a gr. 7 di essenza (resa 3,5 $^0/_{00}$): l'essenza si presentava con un colore giallo aranciato molto chiaro; insieme distillò una piccola quantità di paraffina in laminette bianche. In una seconda, eseguita nell'aprile su kg. 8 di santolina, si ottennero gr. 18 di essenza (resa 2,25 $^0/_{00}$). In una terza, dal 1° al 10 giugno, da 50 kg. di santolina, ben pulita ed esente da seccumi, ma non nel migliore periodo di

sviluppo, si ottennero 170 cc. di essenza, pari a 148 grammi (resa 2,96 °/₀₀). L'essenza aveva gli stessi caratteri delle precedenti; peraltro si notò un aumento abbastanza rilevante nelle quantità di paraffina. Una quarta estrazione fu del luglio 1910; la santolina non aveva ancora fiorito, e si presentava rigogliosa e veramente bella. Da kg. 34 distillarono cc. 450 di essenza, pari a 400 grammi (resa 11,5 °/₀₀); l'essenza era limpida, di un giallo cetrino chiaro, meno carico delle precedenti. La quantità di paraffina era ridotta al minimo. La santolina adoperata nelle precedenti estrezioni proveniva dai giardini di Cagllari, ed era quindi coltivata.

Finalmente una quinta, l'ultima, del settembre 1910, fu fatta su santolina selvatica di Laconi, alquanto magra, appassita e già fiorita; estratta con corrente di vapore, kg. 60 dettero cc. 140, pari a 119 grammi (resa 1,98 °/₀₀) di essenza colorata in giallo aranciato molto carico, e quantità notevole di paraffina.

Caratteri fisici. — L'essenza greggia è colorata del giallo citrino pallido al giallo arancione più o meno carico, a seconda del periodo della vegetazione e della qualità della pianta. Prima di essere rettificata, manifesta un odore caratteristico, penetrante, ed irritante le mucose, odore che ricorda in parte quello della menta, ma che più somiglia a quello della canfora del Giappone. Ridistillata in corrente di vapore, si scolora, perde l'odore irritante disgustoso, per assumere più nettamente il canforico, che si rivela in special maniera sulla carta da filtro imbevuta di essenza. Così purificata, se ne eliminarono le tracce di umidità con solfato sodico secco, e se ne determinarono la densità ed i poteri rotatorî specifici.

Data della estrazione	Resa °/₀₀		Peso sp. ridotto a 15°	Potere rotatorio			
	in vol.	in peso		Dev.	Lung.	solv.	α_d —
Febbraio 1909. . .	4	3.5	0,8715	3°	20 cm	sol. al. cc. 9.12	16°.43
Aprile » . . .	2.60	2.25	0,8746	1.96	20 »	id. cc. 4.93	18°.04
Giugno » . . .	3.40	2.96	0,8704	10.15	10 »	integr.	11°.66
Luglio 1910	13.2	11.50	0,8732	20.3	20 »	integr.	11°.74

Delle proprietà fisiche della essenza la densità si mantiene abbastanza costante nella santolina coltivata, durante l'intero periodo di vegetazione. Il potere rotatorio specifico che in soluzione alcoolica è diverso che nella essenza integrale, e varia colla diluizione raggiunge il valore più piccolo nel periodo di fioritura.

Emerge oltre a ciò una grande differenza nel rendimento in essenza fra la santolina del luglio e quella degli altri periodi di vegetazione molto precedenti o successivi a quello di fioritura.

Il rendimento maggiore si ha prima di questo periodo, verosimilmente perchè l'essenza durante la fioritura trasmigra nei fiori dando luogo a prodotti di trasformazione necessarî al metabolismo organico della pianta. A tal riguardo notiamo che da una estrazione fatta dai fiori, circa 5 chilogrammi, non si è ottenuta che una piccola quantità di essenza, 2 cc. appena, con i caratteri organolettici di quella delle foglie, tranne un colore più carico.

L'essenza distilla alla pressione ordinaria, per la maggior parte limpida, incolora, da 176° a 180°; poi viene colorata leggermente in giallo sino a 190°, e poi in giallo arancione sino a 250°. Resta indietro una sostanza nera peciosa.

A pressione ridotta invece (H=15-20 mm.), incomincia a distillare a 94° e passa per quattro quinti e in parti uguali da 94°-100° a 100°-108°; sempre incolora e di odore più gradevole, ma simile alla essenza integrale. Il rimanente da 108°-123°, giallognolo e di odore canforico, con piccola quantità da 123°-135°, aranciato e col medesimo odore. Rimane indietro piccola quantità di sostanza resinosa, gialla.

Sulla essenza integrale e su le due prime frazioni si determinarono le proprietà fisiche e si fecero i saggi chimici e le analisi.

	P_s	α_d	N°. Sap.	N°. Sap. ess. acetiteta
Essenza integrale	0,8704	— 11°.66	11.78	11.74
Fraz. 94-100°	0,8586	— 12°.23	9.718	9.71
» 100-108°	0,8767	— 7°.57	13.65	13.91

L'essenza integrale dà all'analisi C %=84,24, H %=11,34, mentre, delle due frazioni, la prima dà maggiore e la seconda minor contenuto dei due elementi.

L'acidità della essenza è nulla; l'indice di saponificazione denota piccola quantità di etere, che va ad accumularsi nelle frazioni a punto di ebullizione elevato; e la sua costanza dopo l'acetilazione indica assenza di alcool libero.

L'andamento delle proprietà fisiche si rivela meglio nel seguente quadro che si riferisce alla essenza estratta nel luglio 1910.

Si distillarono 300 grammi di essenza alla pressione di 15-20 mm., e si ottennero 6 frazioni ed un residuo (30 grammi) che, distillato in corrente di vapore d'acqua, die' un olio ed una resina solida.

Frazioni	Temperature distillazione	Colore	Quantità	Peso specif. a 15°	α_d
Integrale	(N_d=1,4722)	giallo cetrino	300	0.8732	— 11°.74
1ª	94-97°	incolore	15	0.8456	— 10.76
2ª	97-98°	»	45	0.8496	— 12.41
3ª	98-107°	»	93	0.8622	— 9.76
4ª	107-108°	»	60	0.8736	— 6.70
5ª	108-109°	cetrino	36	0.8832	— 7.22
6ª	109-111°	»	12	0.8951	— 13.40
Residuo	—	giallo	30	0.9538	— 18.57
			↓ olio	0.9344	— 32.21

Le singole frazioni vennero pure analizzate per un indizio della qualità e distribuzione dei varî componenti. Si trovò che nelle prime la composizione centesimale si avvicina a quella dei terpeni, con un contenuto superiore a 85 % del Carbonio e del 12 % di Idrogeno; mentre nelle successive il Carbonio discende a 78-77 % e l'Idrogeno a 11,5 % in media, indicando presenza di composti ossigenati idroaromatici.

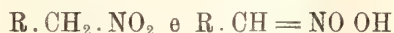
Inoltre da alcune prove fatte a complemento delle precedenti risulta assenza di fenoli liberi e presenza di composti carbonilici chetonici.

Riassumendo, l'essenza della Santolina *Chamaecy parissus* contiene terpene che si accumula nelle prime frazioni; l'etere di un alcool ad uno o più composti carbonilici. Lo studio di questi componenti sarà esposto nella Nota successiva.

Chimica. — *Basicità degli acidi organici contenenti ossidrili alcoolici* [1]. Nota di G. Calcagni e L. Bernardini, presentata dal Socio E. Paternò.

Dopo lo studio di Ostwald [2] sulla grandezza di affinità degli acidi in generale, nessun'altro, per quanto sappia, ha cercato di determinare quale parte prendesse nelle reazioni l'ossidrile alcoolico degli ossiacidi organici.

È noto che la sostituzione di gruppi negativi ad atomi di idrogeno negli acidi aumenta la forza di questi; infatti la costante dissociazione assume valori sempre più elevati a mano a mano che crescono gli aggruppamenti negativi nella molecola. Anzi l'entrata di gruppi negativi anche in sostanze diverse dagli acidi conferisce un comportamento speciale agli idrogeni non sostituiti, cioè essi sono capaci di scambiarsi con un metallo. A queste sostanze è stato dato il nome di pseudoacidi da Hantzsch, il quale ha ammesso che in esse si presenti un fenomeno di desmotropia nel senso delle formole:

$$R.CH_2.NO_2 \text{ e } R.CH{=}NO\,OH$$

Finchè si sostituiscono gli atomi d'idrogeno in un acido organico con gruppi negativi diversi dagli OH, per es.: Cl, Br, NO_2 ecc., allora è facile comprendere che la loro azione si debba limitare a rinforzare la dissociazione dell'H carbossilico, o, tutto al più, a conferire proprietà acida ad un altro idrogeno della molecola. Ma quando introduciamo in un acido un OH, è evidente che l'idrogeno di questo già si trova nelle condizioni di scambiarsi con un metallo non solo, ma di passare anche allo stato di ione. Quindi oltre ad esercitare un'azione sull'H carbossilico, potrebbe a sua volta subire una identica azione; e mentre gli alcoli non sono capaci di mandare ioni H in soluzione, infatti non conducono la corrente elettrica, potrebbe ciò accadere quando si trovassero gli ossidrili alcoolici in una molecola in presenza di carbossili. Che i carbossili siano capaci di agire in questo senso lo dimostra il fatto che persino le immidi di acidi bibasici che hanno l'aggruppamento $\begin{smallmatrix}-CO\\-CO\end{smallmatrix}\!\!>\!NH$, possono sostituire l'H del gruppo NH con un metallo. Perciò era importante esaminare il comportamento di questi acidi verso le diverse basi; nessun metodo poteva servire bene come quello della conducibilità elettrica misurata a diverse diluizioni durante la neutralizzazione del-

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.
[2] Zeit. f. phys. Ch. *3*, 170, 241, 369.

l'acido. La prima base adoperata per questo scopo è stata l'ammoniaca, base monoacida e debole, perchè più manifeste fossero le discontinuità sulle curve di neutralizzazione. Infatti nel caso di un acido monobasico dopo la formazione di un sale neutro, l'aumento successivo della base non apporterà forti aumenti della conducibilità, poichè la base è capace di dare pochi ioni OH'. Ma è nostra intenzione di adoperare qualche altra base più debole e biacida come per es. $Be(OH)_2$, la quale già è stata adoperata per l'acido lattico (¹) che si dimostrò verso di essa come un acido bibasico.

Le posizioni che gli ossidrili possono assumere sono diversissime: possono far parte di un gruppo alcoolico primario, o secondario, o terziario; possono essere più o meno vicino al gruppo carbossilico e perciò subire più o meno la sua azione; possono essere compresi fra più gruppi carbossilici come negli acidi malico, tartarico, citrico ecc. Perciò noi abbiamo creduto opportuno considerare separatamente tutti questi singoli casi, per arrivare a generalizzazioni più complete.

Ma il nostro esame si è esteso anche alla possibilità di titolare questi acidi con una base forte come la KOH, adoperando come indicatore la fenolftaleina. Perciò di tutti quegli acidi, che abbiamo potuto avere allo stato solido perfettamente puri e anidri, sono state preparate le soluzioni per pesata diretta e poi accuratamente controllate per titolazione con KOH.

Le norme osservate nella preparazione delle soluzioni sono quelle seguìte già da uno di noi (l. c.).

La normalità degli acidi era calcolata esclusivamente in base al numero di carbossili contenuti nella molecola, per rendere il calcolo più semplice. Dopo la completa neutralizzazione si misuravano anche altre soluzioni con forti eccessi di NH_3 per seguire oltre quel punto la curva e osservare se presentasse o no altre discontinuità.

Di ogni soluzione veniva misurata la conducibilità per cinque diluizioni successive (nelle tabelle $v = 1$ si riferisce alla diluizione di partenza). Le misure furono fatte a 25°; le conducibilità sono le specifiche moltiplicate per 10^3. Nelle rappresentazioni grafiche si sono prese come ascisse le concentrazioni in molecole di NH_3 per una molecola di acido e come ordinate le conducibilità specifiche.

In questo primo lavoro esponiamo i risultati ottenuti nella graduale neutralizzazione degli acidi glicolico, lattico, α-ossibutirrico, ossisobutirrico. malico, tartarico, e citrico con l'ammoniaca. Essi sono raccolti nelle seguenti tabelle e diagrammi:

(¹) Acc. Lincei, vol. XIX, serie 5ª, 2° sem., pag. 229, 1910.

TABELLA I.

Conducibilità specifiche. Acido glicolico + NH_3.

Numero	Molecole di base per una di acido	$v=1$	2	4	8	16
1	0	0,5847	0,4073	0,2794	0,1871	0,1137
2	0,1333	0,5222	0,3559	0,2473	0,1695	0,1084
3	0,2667	0,5895	0,3652	0,2364	0,1574	0,09962
4	0,5333	0,8710	0,4799	0,2686	0,1582	0,09228
5	0,8000	1,230	0,6473	0,3394	0,1828	0,09685
6	1	1,507	0,7813	0,4126	0,2090	0,1099
7	1,200	1,583	0,8231	0,4373	0,2315	0,1232
8	1,467	1,571	0,8298	0,4355	0,2386	0,1299
9	1,734	1,590	0,8298	0,4408	0,2386	0,1311
10	1,867	1,577	0,8265	0,4350	0,2355	0,1268
11	2	1,589	0,8348	0,4444	0,2427	0,1329
12	2,134	1,575	0,8298	0,4426	0,2416	0,1336
13	2,400	1,590	0,8399	0,4444	0,2417	0,1330
14	2,534	1,596	0,8365	0,4408	0,2355	0,1274

Molecole NH_3 per 1 di acido.

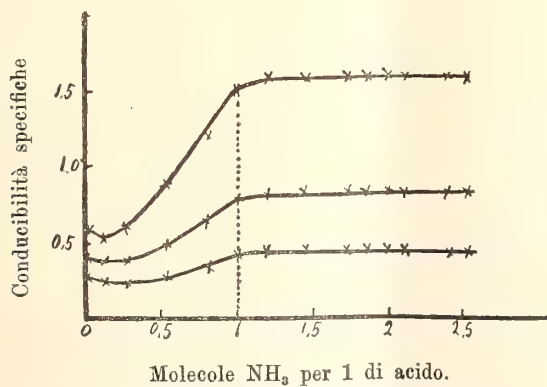



FIG. 1.

TABELLA II.

Conducibilità specifiche. Acido lattico + NH_3.

Numero	Molecole di base per una di acido	$v = 1$	2	4	8	16
1	0	0,7401	0,5268	0,3615	0,2343	0,1372
2	0,1333	0,6559	0,4572	0,3195	0,2112	0,1208
3	0,2667	0,6375	0,4211	0,2830	0,1895	0,1114
4	0,5333	0,8402	0,4762	0,2792	0,1640	0,09341
5	0,8000	1,163	0,6176	0,3333	0,1808	0,09761
6	1	1,420	0,7384	0,3842	0,1971	0,1024
7	1,200	1,539	0,7904	0,4131	0,2194	0,1163
8	1,467	1,533	0,7969	0,4181	0,2327	0,1215
9	1,734	1,568	0,8168	0,4300	0,2258	0,1202
10	1,867	1,571	0,8200	0,4287	0,2294	0,1225
11	2	1,584	0,8235	0,4334	0,2304	0,1242
12	2,134	1,575	0,8233	0,4317	0,2344	0,1243
13	2,400	1,610	0,8335	0,4392	0,2347	0,1255
14	2,534	1,604	0,8402	0,4440	0,2365	0,1280

Molecole NH_3 per 1 di acido.

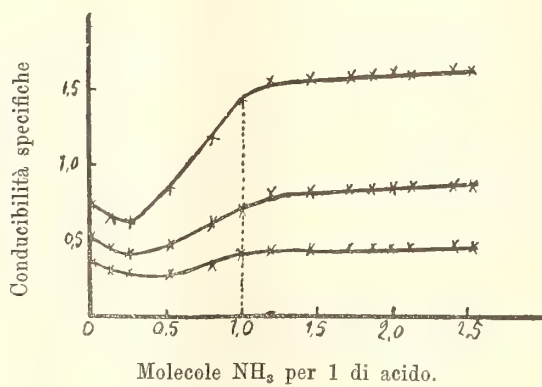



FIG. 2.

TABELLA III.

Conducibilità specifiche. Acico α-ossibutirrico + NH_3.

Numero	Molecole di base per una di acido	$v=1$	2	4	8	16
1	0	0,8380	0,5539	0,3540	0,2275	0,1342
2	0,1333	0,6748	0,4532	0,2986	0,1919	0,1124
3	0,2667	0,6498	0,4140	0,2649	0,1708	0,1053
4	0,5333	0,8413	0,4663	0,2643	0,1550	0,09135
5	0,8000	1,139	0,6001	0,3154	0,1631	0,09060
6	1	1,378	0,7139	0,3671	0,1896	0,09975
7	1,200	1,464	0,7595	0,3949	0,2084	0,1102
8	1,467	1,504	0,7798	0,4074	0,2161	0,1176
9	1,734	1,621	0,8383	0.4394	0,2309	0,1292
10	1,867	(1,694)	(0,8828)	(0,4601)	0,2456	0,1287
11	2	(1,715)	(0.8997)	(0,4675)	0,2476	0,1317
12	2,134	1,501	0,7838	0,4132	0,2203	0,1172
13	2,400	1,564	0,8197	0,4298	0,2294	0,1229

Molecole NH_3 per 1 di acido.

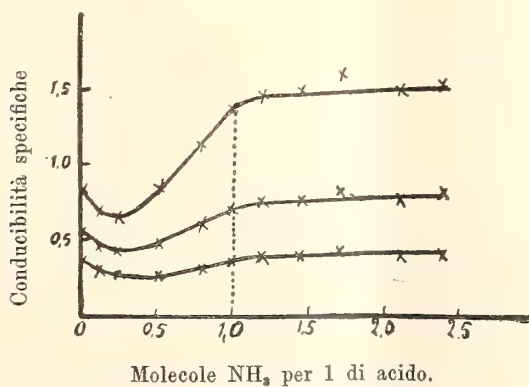



FIG. 3.

TABELLA IV.

Conducibilità specifiche. Acido isossibutirrico + NH_3.

Numero	Molecole di base per una di acido	$v=1$	2	4	8	16
1	0	0,4472	0,3083	0,2086	0,1385	0,08752
2	0,1333	0,4049	0,2709	0,1842	0,1242	0,08136
3	0,2667	0,5007	0,2977	0,1863	0,1188	0,07580
4	0,5333	0,7992	0,4283	0,2351	0,1331	0,07801
5	0,8000	1,140	0,5918	0,3079	0,1635	0,08805
6	1	1,389	0,7143	0,3629	0,1874	0,09967
7	1,200	1,430	0,7391	0,3841	0,2033	0,1089
8	1,467	1,443	0,7469	0,3905	0,2110	0,1120
9	1,734	1,439	0,7540	0,3952	0,2110	0,1125
10	1,867	1,452	0,7563	0,3992	0,2129	0,1137
11	2	1,470	0,7695	0,4119	0,2226	0,1197
12	2,134	1,467	0,7681	0,4066	0,2246	0,1188
13	2,400	1,471	0,7695	0,4050	0,2149	0.1150
14	2,534	1,477	0,7686	0,4083	0,2214	0,1186

Melecole NH_3 per 1 di acido.

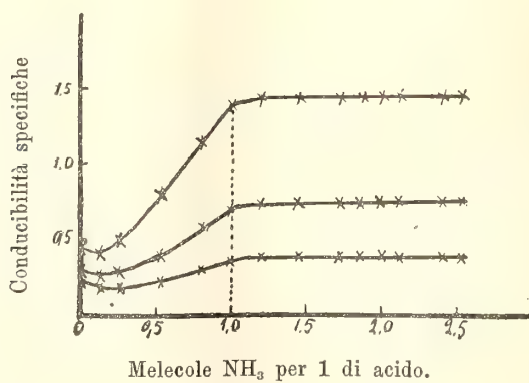



FIG. 4.

Zootecnia. — *Sul valore nutritivo del latte di Bufala e del latte di Vacca (ricerche chimiche)* [1]. Nota I di G. Magini, presentata dal Socio B. Grassi.

Mentre le analisi chimiche fatte in Italia e fuori sul latte di Vacca sono abbastanza numerose, quelle fatte sul latte di Bufala sono assai scarse, e, per quanto riguarda l'Italia, non se ne possiedono che tre: la prima del Mariani (1889), la seconda del Pizzi (1894), la terza del Rimini (1900); il quale si è occupato anche dei latticini di Bufala.

In altra mia Nota [2] mi sono occupato del valore nutritivo della carne di Bufala, ed ora rendo conto di ricerche chimiche da me fatte sulla composizione del latte di Bufala, allevata nella campagna romana, sembrandomi argomento molto interessante in rapporto alla alimentazione della capitale, specialmente nel momento attuale.

Per mettere in confronto tra loro il latte di Bufala e quello di Vacca, ho anche fatto parallelamente delle ricerche chimiche sul latte di questa.

I campioni di Vacca ho presi nelle diverse vaccherie di Roma, mentre i campioni di Bufala li ho raccolti principalmente a Maccarese (tenuta di Rospigliosi), e nelle Paludi Pontine (tenuta di Caetani); qualche campione di Bufala l'ho acquistato anche nella latteria Serafini, Corso Vittorio Emanuele, 215.

I campioni di latte sui quali ho compiuto le mie ricerche, furono *venti* in tutto: cioè *dieci di Vacca* e *dieci di Bufala*, nei mesi di gennaio, marzo, maggio dell'anno corrente (1911).

Debbo notare innanzi tutto che il latte di Vacca è assai più fluido, quello di Bufala *più denso*, il che si osserva facilmente travasandolo da un recipiente in un altro; e ho potuto riscontrare che, come già ha notato il Tampelini, esso è ricco, ottimo, tanto in natura che preparato sotto forma di latticini (burro, formaggio, provature, ricotta, ecc.).

Le operazioni a cui ho sottoposto i varî campioni di latte di Vacca e di latte di Bufala sono state dirette a determinare:

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio d'Istologia e fisiologia generale della R. Università di Roma. La *Bibliografia* si trova nella Nota II.

[2] G. Magini, *Sull'allevamento dei Bufalini e sul valore nutritivo della loro carne in confronto con quella dei Bovini.* Rendiconti R. Accad. Lincei, luglio 1911.

1° la reazione;
2° il peso specifico;
3° l'acqua;
4° la caseina, e le altre sostanze albuminose;
5° il grasso;
6° lo zucchero (lattosio);
7° i sali (ceneri).

Ricordo qui le cifre che il König dà come media di 793 analisi di *latte di Vacca*:

Peso specifico	1031
Acqua	87.17 %
Albumina / Caseina	3.55 "
Grassi	3.69 "
Lattosio	4.88 "
Sali	0.71 "

Lo stesso autore ha trovato che le *oscillazioni* tra un *minimum* e un *maximum* sarebbero le seguenti:

Latte di Vacca	Minimo	Massimo
Peso	1026	1037
Acqua	80.32 %	90.69 %
Albumina / Caseina	2.07 "	5.87 "
Grasso	1.67 "	6.47 "
Zucchero	2.11 "	6.03 "
Sali	0.35 "	0.71 "

Mentre il latte vaccino, posto in vendita nelle città, che è un *miscuglio del latte di più animali*, ha, secondo il Voit, il König e il Gerber la seguente composizione:

%	Voit	König	Gerber Estate	Gerber Inverno	Gerber Latte svizzero
Acqua	87	87.4	89.4	88.5	86.02
Sostanze solide	12.9	12.6	10.06	11.5	13.7

Ed è con queste cifre che si debbono confrontare quelle da me ottenute, perchè i diversi campioni che io ho studiati, sia di latte bufalino che vaccino, sono stati sempre prelevati da vasi contenenti latte munto da varie

vacche, o da varie bufale, quindi sempre *latte misto*, proveniente cioè da diversi capi.

Inoltre debbo notare che il latte era sempre misto, non solo perchè proveniente da più capi vaccini, o da più capi bufalini, ma anche perchè i campioni venivano prelevati da vasi contenenti il latte della 1ª porzione della mungitura, della 2ª e della 3ª, e propriamente nelle identiche condizioni, nelle quali vien posto in commercio; e ciò per determinare la *composizione media.* Giacchè è ben noto che la composizione del latte varia di molto tra la 1ª, la 2ª, la 3ª porzione della mungitura, essendo la 1ª più ricca di acqua, la 2ª più ricca di grasso, la 3ª anche più ricca di grasso, ma con minore quantità di sostanze albuminoidi, come risulta chiaramente dalle determinazioni fatte da Hellrieger, e che qui riferisco:

	Acqua %	Sost. azotate	Grasso	Lattosio	Sali
1ª porzione . . .	91.56	2.14	1.43	4.10	0.71
2ª porzione . . .	90.11	2.37	2.37	4.50	0.76
3ª porzione . . .	88.96	2.06	4.10	4.06	0.76

Ho anche procurato di mescolare il latte del *mattino* con quello del *mezzodì* e con quello della *sera*, essendo conosciuto che la composizione del latte varia appunto anche colle ore della mungitura, come ha fatto rimarcare il König, il quale ha trovato:

	Acqua %	Sost. azotate	Grasso
Latte del *mattino* . . .	88.08	3.24	3.06
Latte del *mezzodì* . . .	87.44	3.26	3.87
Latte della *sera*	87.49	3.19	3.62

Nei varî campioni di latte, sia di Vacca che di Bufala, prelevati nel modo già detto, ho proceduto alla determinazione:

1°. Della *reazione*, mediante la carta di tornasole.

2°. Del *peso specifico* col *lattodensimetro* di Quevenne a 15° C.

3°. Per la determinazione in *via indiretta* del *residuo solido* e dell'*acqua*, dopo aver determinato la *quantità di grasso* coll'*aerometro* di Soxhlet, ho eseguito il computo colle ben note formole di Hallenke e Möslinger, usando la tabella di Trillich. Le cifre ottenute con questo metodo non sono scrupolosamente esatte, sebbene sufficienti quando si tratta (come in questi casi) di fare delle *analisi comparative.* Ma io non mi sono limitato a questo.

Ho proceduto, per maggior precisione, anche alla *determinazione diretta* del residuo solido e dell'acqua, mediante il seguente procedimento. Ho pe-

sato gr. 0.8 di latte in una capsuletta di platino; quindi scaldata questa con piccola fiamma di un becco Bunsen fino ad evaporazione completa dell'acqua, e cessando dal riscaldare, quando il residuo aveva acquistato un color giallo bruno. Ho quindi essiccato in stufetta di rame a 105° C., e dopo raffreddamento, ed essiccazione completa (in essiccatore ad acido solforico) proceduto alla pesata. La perdita in peso mi ha indicato la quantità d'acqua; ed ho riportato il tutto a 100 parti, ottenendo così il °/₀ di acqua e di solidi.

4°. Per la determinazione del *grasso* non ho usato l'*apparecchio estrattore* di Soxhlet, perchè complicatissimo, assai costoso, e non strettamente necessario per le mie ricerche, aventi carattere esclusivamente zootecnico; ma che generalmente si può dire indispensabile soltanto per perizie legali in casi di contestazioni. Ed è per questo che mi sono limitato a determinare la quantità del *grasso* per mezzo del *lattobutirrometro* di Marchand modificato da Salleron [1], il quale, al pari degli altri butirrometri, è fondato sul principio, che se dopo l'aggiunta al latte di qualche goccia di liscivia di soda, lo si scuote con etere solforico, questo discioglie il grasso; e da tale miscela il grasso viene in gran parte separato sotto forma di una soluzione eterea concentrata, dopo l'aggiunta dell'alcool assoluto; infatti il grasso finisce per formare uno strato oleoso alla superficie del liquido, e dal volume di esso strato, mediante opportune correzioni, si calcola la quantità. I risultati sono assai attendibili, avvicinandosi di molto a quelli ottenuti mediante l'apparecchio di Soxhlet; quindi l'errore è trascurabile.

5°. Per la valutazione complessiva delle *sostanze albuminoidi* (caseina e albumina), ho determinato prima gli altri componenti, e calcolato le sostanze albuminoidi per differenza.

Tale metodo, semplice, e sufficiente per lo scopo prefissomi, l'ho preferito, anche per la rapidità di esecuzione, al metodo della determinazione diretta secondo il Ritthausen, fondato sulla proprietà delle sostanze albuminoidi di precipitare in presenza di solfato di rame e di liscivia di soda, o di potassa.

Quando, per motivi speciali, sia indispensabile la valutazione separata della caseina e dell'albumina, allora si ricorre, secondo il suggerimento di Sartori [2], al metodo di Hoppe-Seyler, modificato da Musso e Menozzi; ma anche ciò non era, allo scopo delle mie ricerche, necessario; ed è per ciò che ho calcolato complessivamente la caseina e l'albumina col metodo indiretto sopra esposto.

[1] È interessante, in proposito, il lavoro di Ballerio e Revelli: *Sui metodi proposti per determinare rapidamente i principali componenti del latte di Vacca* (Le stazioni sperimentali agrarie italiane, vol. XVIII, fascicolo II, anno 1890).

[2] Sartori, *Analisi del latte.* Milano 1887.

6°. *Determinazione dello zucchero.* — Per la precisione, e la rapidità di esecuzione, ho preferito il metodo di Fehling usando il reattivo di questo autore, preparato secondo la formola di Pasteur [1]. Da molti anni io e i miei assistenti Chiarini e Sereni usiamo, nel mio Laboratorio, sempre la formola Pasteur, perchè il liquido Fehling è inalterabile, anche dopo lungo tempo che fu preparato.

Prima di trattare il latte col liquido di Fehling-Pasteur ho proceduto alla eliminazione della caseina, aggiungendo a 25 cm. cubici di latte tanta acqua distillata da raggiungere il volume di 100 cc.; poi aggiunto goccia a goccia dell'acido acetico assai diluito, che ha fatto precipitare la caseina; il precipitato si forma lentamente; dopo che si è compiuto, ho gettato il liquido sul filtro; e sul liquido filtrato ho proceduto alla determinazione del lattosio mediante la buretta graduata, piena del liquido in esame, da cui lo faceva cadere goccia a goccia in una sottostante capsula contenente il reattivo riscaldato con lampada.

7°. La *determinazione dei sali* (ceneri) l'ho sempre fatta nel modo seguente: In capsula di platino arroventata con fiamma a gas di becco Bunsen, poi raffreddata e pesata, ho posto 10 grammi di latte, quindi ho evaporato completamente; poi coperta con vetro la capsula stessa, l'ho portata al calor rosso con debole fiamma per la durata di 4 o 5 ore fino ad ottenere una cenere perfettamente bianca, la quale, dopo raffreddamento, ed essiccamento completo in essiccatore, veniva ogni volta accuratamente pesata.

I risultati analitici che ho avuto sul *latte di Vacca*, sono rappresentati dalle seguenti medie (*minimum* e *maximum*):

Acqua %		86.20 ÷ 87.40
Solidi %		13.80 ÷ 12.60
»	Sostanze albuminoidi	3.48 ÷ 3.56
»	Grassi	3.54 ÷ 3.66
»	Lattosio	4.80 ÷ 4.90
»	Sali	0.70 ÷ 0.80

La *reazione* fu per lo più *alcalina*, ma talora anche *amficrotica.*

Il *peso specifico* oscillò tra un *minimum* di 1,028 ed un *maximum* di 1,030.

I risultati analitici da me ottenuti sul *latte di Bufala* sono rappresentati dalle seguenti medie (*minimum* e *maximum*):

[1] Liquido Fehling secondo la formola Pasteur:

Soda	gr. 130	Potassa	gr. 80
Acido tartarico	» 105	Solf. rame cristall.	» 40

Aggiungi acqua distillata fino al volume di un litro.

Acqua %	. . . .	81.25 ÷ 81.58
Solidi %	. . . .	19.75 ÷ 18.42
» Sostanze albuminose	. . . . .	3.65 ÷ 3.90
» Grassi	. . . .	8.20 ÷ 8.28
» Lattosio	. . . .	5.06 ÷ 5.20
» Sali	. . . .	0.80 ÷ 0.98

La *reazione* fu costantemente *alcalina*.

Il *peso specifico* variò da un *minimum* di 1,0330 ad un *maximum* di 1,0335.

Ecco ora, per comodità del lettore, riassunti in un quadro comparativo i risultati analitici del *latte di Vacca* (medie di König su 793 analisi, e medie di Magini su 10 analisi), ed i risultati analitici del *latte di Bufala*, di Becquerel e Vernois, di Bovesco, di Fleischmann, di Strohmer, di Schrodt, di Papel e Richmond, di Pizzi, di D'Abzac, di Rimini, di Magini:

Latte di Vacca			Latte di Bufala											
%	König	Magini	Becquerel e Vernois	Bovesco	Bovesco	Fleischmann	Strohmer	Schrodt	Fleischmann	Papel e Richmond	Pizzi	D'Abzac	Rimini	Magini
Acqua	87.17	86.20 / 86.40	80.64	79.97	79.78	84.23	81.67	83.75	81.75	84.10	82.20	81.05	81.565	81.25 / 81.58
Grassi	3.69	3.54 / 3.66	8.45	6.12	8.04	6.69	9.02	7.22	8.23	5.56	7.95	7.98	8.275	8.20 / 8.28
Caseina	3.55	3.48 / 3.56	4.247	7.86	7.06	8.224	3.99	3.65	4.29	3.26	4.13	4.00	3.629	3.65 / 3.90
Albumina			1.30	0.25	0.37								0.732	
Lattosio	4.88	4.80 / 4.90	4.518	4.76	3.93	—	4.50	4.568	4.478	3.24	4.75	5.18	5.057	5.06 / 5.20
Sali	0.71	0.70 / 0.80	0.845	1.04	0.82	0.856	0.77	0.744	0.764	0.85	0.97	0.79	0.86	0.80 / 0.98
Peso specifico a 15° C.	1031	1028 / 1030	—	—	—	—	1.0319	1.033	1.0339	1.0354	—	—	1.0335	1.0330 / 1.0335

Le mie analisi chimiche sul *latte di Vacca* concordano quasi perfettamente con quelle di König; mentre le mie analisi sul *latte di Bufala* si avvicinano assai più ai risultati ottenuti dal Rimini.

Da ciò una più ampia conferma del fatto, assai importante sia dal punto di vista economico, che da quello della alimentazione umana, che il *valore*

nutritivo del latte di Bufala è molto superiore a quello del latte di Vacca, non solo per la maggior sua ricchezza di grassi e di lattosio, ma anche perchè contiene, sebbene in più strette proporzioni, una maggior quantità di sostanze albuminoidi.

Il latte di Bufala in natura è un po' *meno facilmente digeribile* del latte di Vacca, ma esso è eccellente al gusto e digeribilissimo, sotto forma di *latticini*, come burro, provature, formaggio, ricotta, ecc. Non ho fatto ricerche sullo zucchero speciale detto *teoficosio* trovato da Pappel e Richmond nel latte di Bufala, creduto dapprima caratteristico di questo, mentre essi stessi trovarono dappoi che è assai incostante, e perciò di poco interesse scientifico, e di nessuna importanza per la zootecnica.

In conclusione le analisi chimiche dimostrano:

1°. Che il latte di Bufala, in confronto con quello di Vacca, è costantemente meno ricco di acqua.

2°. Che è più ricco di circa $^1/_3$ di grassi.

3°. Che è più ricco di sostanze albuminose.

4°. Che è più ricco di lattosio.

5°. Che in generale è meno mineralizzato.

6°. Che finalmente il latte di Bufala ha un valore nutritivo assai più elevato di quello di Vacca, e che quindi deve ritenersi come un alimento di primo ordine.

Anche da questo lato perciò, com'ebbi già occasione di rilevarlo nel mio studio sulla carne bufalina, è da augurarsi che nell'interesse della alimentazione della cittadinanza romana e del Lazio in genere, venga intensificato l'allevamento del bestiame bufalino nell'Agro romano.

Chimica-fisica. — *Ricerche chimico-fisiche sui liquidi animali.* Nota VI. *Sulla reazione chimica della linfa* (1). Nota del dottore G. Quagliariello, presentata dal Corrisp. F. Bottazzi.

La reazione della linfa è indicata nei trattati di fisiologia e di chimica fisiologica come alcalina; ma, per quanto io sappia, ricerche dirette eseguite sia col metodo titrimetrico, sia con metodi atti a indagare la sua reazione attuale, non esistono.

Ho perciò fatto le seguenti determinazioni, in cui mi son servito di linfa di cane raccolta mediante fistola temporanea del dotto toracico. La linfa fu lasciata coagulare e le determinazioni furono eseguite sul siero.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

Per la determinazione della reazione attuale mi son servito del metodo elettrometrico. Ho adoperato a tal uopo due elettrodi a idrogeno. La misura della F. E. M. venne fatta col metodo della compensazione per mezzo di un galvanometro del d'Arsonval. La linfa fu opposta a una soluzione di HCl 0.01 n, e l'unione fra i due liquidi fu fatta con cloruro potassico, secondo il metodo di Bjerrum [1].

Per le determinazioni titrimetriche ho proceduto nel seguente modo.

Ho determinato la quantità di alcali (NaOH) e di acido (HCl) da aggiungere alla linfa per raggiungere nel 1° caso una alcalinità corrispondente a $C_H = 1 \times 10^{-9}$, e nell'altro caso una acidità corrispondente a $C_{OH} = 2 \times 10^{-4}$.

A tale scopo ho preparato con miscele di fosfati e acido fosforico due soluzioni campioni, una acida ($C_H = 2 \times 10^{-4}$), e una basica ($C_H = 1 \times 10^{-9}$).

A un dato volume della soluzione campione, e a un volume eguale della linfa aggiungevo lo stesso numero di gocce di un indicatore (fenolftaleina o metilarancio), e poi alla linfa tanto alcali o acido da raggiungere lo stesso tono di colore che nella soluzione campione.

Ad evitare l'errore dovuto alla opalescenza e alla colorazione della linfa nell'apprezzamento della tinta dell'indicatore, oltre una opportuna diluizione della linfa, ho applicato il metodo della sovrapposizione dei colori di Walpole [2].

In questo modo ho titolato la linfa come un acido e come una base: la somma degli equivalenti acidi e basici richiesti dalla linfa per passare dalla propria reazione alle due reazioni estreme costituisce il potere neutralizzatore entro dette reazioni della linfa stessa. Una titolazione, fondata sullo stesso principio, fu fatta dal Friedenthal [3] per l'urina.

Questo metodo di titolazione non è certamente meno arbitrario dell'ordinario metodo, ma si sa che la vera titolazione dei liquidi dell'organismo non si può fare, riuscendo impossibile fissare la reazione limite alla quale tutti gli equivalenti acidi o basici sono fissati. D'altra parte, poichè in tutti i liquidi dell'organismo, abbiano essi reazione acida o alcalina, esistono contemporaneamente equivalenti acidi e basici liberi, la doppia titolazione ha certamente ragion d'essere.

Seguendo i concetti espressi dal Bottazzi [4], considerando la linfa come un acido e una base unica, dai dati della sua reazione attuale e potenziale

[1] Per maggiori particolari sulla tecnica da me seguita, vedi la mia Nota in questi Rendiconti, pag. 107.

[2] G. S. Walpole, *Chart presentation on recent work on indicators*. Bioch. Journ., V, 207, 1910.

[3] H. Friedenthal, *Arbeiten aus dem Gebiet der experimentellen Physiologie*. Jena, 1908, S. 297.

[4] F. Bottazzi, in C. Neuberg, Der Harn etc. Berlin, 1911, pag. 1584.

ho calcolato il grado e la costante di dissociazione di questo acido e di questa base ipotetica.

Chiamando D_a il grado di dissociazione acida complessivo, e D_b quello di dissociazione basica, e rispettivamente K_a e K_b le costanti di dissociazione, si ha:

$$D_a = \frac{[H^{\cdot}]}{\text{acidità potenziale}}$$

$$D_b = \frac{[OH']}{\text{alcalinità potenziale}}$$

$$K_a = \frac{[H^{\cdot}]^2}{\text{acidità potenziale}}$$

$$K_b = \frac{[OH']^2}{\text{alcalinità potenziale}} .$$

Questi valori, che presenterebbero la media del grado e della costante di dissociazione di tutti gli acidi e le basi contenuti nella linfa, non hanno in realtà alcun valore assoluto, perchè i valori di acidità e alcalinità potenziale non sono valori reali, essendo arbitrarie le due reazioni limiti stabilite per la titolazione degli acidi e delle basi.

Ma, come sopra ho detto, non è possibile far di meglio per i liquidi dell'organismo, e ad ogni modo io penso che questa indagine, estesa a molti liquidi, valga a darci un più esatto concetto della loro costituzione chimico-fisica.

Nella seguente tabella (tabella I) sono riferiti i dati delle mie esperienze.

Tabella I. — LINFA

Esperienza	Data	Temperatura	Acidità (1)	Alcalinità (2)	$\frac{\text{Alcalinità}}{\text{Acidità}}$	Potere neutralizzatore	F. E. M. Volta	$C_H \times 10^7$ gr. eq./L.	$C_{OH} \times 10^7$ gr. eq./L.	$\frac{C_{OH}}{C_H}$
1	1911. 10/3	13° C	—	—	—	—	0.350	0.067	5.52	82
2	» 14/3	»	—	—	—	—	0.314	0.289	1.28	4.4
3	» 21/3	15° C	—	—	—	—	0.325	0.204	2.26	11
4	» 25/3	15°8 C	—	—	—	—	0.330	0.171	2.92	17
5	» 6/4	16° C	—	—	—	—	0.311	0.366	1.30	3.7
6	» 21/4	16°5 C	0.020	0.22	11	0.240	0.329	0.183	2.79	15
7	» 29/4	18°5 C	0.017	0.19	11	0.207	0.345	0.102	6.25	60
»	» »	»	0.020	0.17	8.5	0.190	0.336	0.151	4.22	27
8	» 10/5	19° C	0.020	0.20	10	0.220	0.344	0.113	5.62	50
9	» 16/5	21° C	0.025	0.175	6.2	0.200	0.330	0.220	3.64	16
»	» »	»	0.030	0.19	6.3	0.220	0.335	0.178	4.47	25
Media . . .			0.022	0.19	8.8	0.213		0.151 (7)	4.23 (7)	28

(1) Acidità = gr. eq./L. di alcali (Na OH) richiesti dalla linfa per passare dalla propria reazion

(2) Alcalinità = » acido (HCl) » » » »

(3) D_a = Grado di dissociazione complessivo degli acidi della linfa $= \frac{[H^{\cdot}]}{\text{acidità}}$.

(4) D_b = » » » delle basi » $= \frac{[OH']}{\text{alcalinità}}$.

(5) K_a = Costante di dissociazione acida complessiva della linfa considerata come un acido unic

(6) K_b = » » basica complessiva della linfa considerata come una base unic

(7) Il valore medio di C_H è calcolalo in base al valore medio del rapporto $\frac{C_{OH}}{C_H}$, messo $[OH'].[H^{\cdot}$
medio C_{OH}.

CANE

D_a (3)	D_b (4)	K_a (5)	K_b (6)	
—	—	—	—	Cane a digiuno da 24 ore.
—	—	—	—	Cane alimentato con pasto ricco di grassi. La linfa è lattescente.
—	—	—	—	Cane alimentato con carne magra.
—	—	—	—	Cane alimentato con pasto a prevalenza ricco di idrati di carbonio.
—	—	—	—	Cane abbondantemente alimentato con grasso. Linfa lattescente.
000091	0.000127	1.67×10^{-14}	0.35×10^{-12}	Cane a digiuno da 24 ore.
000060	0.000329	0.61×10^{-14}	2.05×10^{-12}	» » » »
000075	0.000248	1.14×10^{-14}	1.29×10^{-12}	Lo stesso cane dopo 1 ora dall'introduzione nello stomaco di soluzione di sapone 1 %.
000056	0.000281	0.64×10^{-14}	1.58×10^{-12}	Cane a digiuno da 24 ore.
000088	0.000208	1.94×10^{-14}	0.75×10^{-12}	» » » »
000059	0.000235	1.05×10^{-14}	1.05×10^{-12}	Lo stesso cane dopo introduzione nell'intestino di una soluzione di « peptone Witte » 10 %.
000071	0.000238	1.17×14^{-14}	1.18×10^{-12}	

ltra $C_H = 1 \times 10^{-9}$.
» $C_H = 2 \times 10^{-4}$.

$\frac{[H^\cdot]^2}{\text{acidità}}$.

$\frac{[OH']^2}{\text{alcalinità}}$.

.64×10⁻¹⁴: essi perciò si riferiscono alla temperatura media di 19°C. Lo stesso va detto per il valore

TABELLA I. — LINFA DI CANE

Esper. N.	Data	Temperatura	Acidità (1)	Alcalinità (2)	Alcalinità / Acidità	Potere neutralizzatore	F. E. M. Volta	$C_H \times 10^7$ gr. eq./L.	$C_{OH} \times 10^7$ gr. eq./L.	$\frac{C_{OH}}{C_H}$	D_a (3)	D_b (4)	K_a (5)	K_b (6)	
1	1911. 10/3	13° C	—	—	—	—	0.350	0.067	5.52	82	—	—	—	—	Cane a digiuno da 24 ore.
2	» 14/3	»	—	—	—	—	0.314	0.289	1.28	4.4	—	—	—	—	Cane alimentato con pasto ricco di grassi. La linfa è lattescente.
3	» 21/3	15° C	—	—	—	—	0.325	0.204	2.26	11	—	—	—	—	Cane alimentato con carne magra.
4	» 25/3	15°8 C	—	—	—	—	0.330	0.171	2.92	17	—	—	—	—	Cane alimentato con pasto a prevalenza ricco di idrati di carbonio.
5	» 6/4	16° C	—	—	—	—	0.311	0.366	1.30	3.7	—	—	—	—	Cane abbondantemente alimentato con grasso. Linfa lattescente.
6	» 21/4	16°5 C	0.020	0.22	11	0.240	0.329	0.183	2.79	15	0.000091	0.000127	1.67×10^{-14}	0.35×10^{-12}	Cane a digiuno da 24 ore.
7	» 29/4	18°5 C	0.017	0.19	11	0.207	0.345	0.102	6.25	60	0.000060	0.000329	0.61×10^{-14}	2.05×10^{-12}	» » » »
»	» »	»	0.020	0.17	8.5	0.190	0.336	0.151	4.22	27	0.000075	0.000248	1.11×10^{-14}	[illegible]	[illegible] stomaco di soluzione di sapone 1 %.
8	» 10/5	19° C	0.020	0.20	10	0.220	0.344	0.113	5.62	50	0.000056	0.000281	0.64×10^{-14}	1.58×10^{-12}	Cane a digiuno da 24 ore.
9	» 16/5	21° C	0.025	0.175	6.2	0.200	0.330	0.220	3.64	16	0.000088	0.000208	1.94×10^{-14}	0.75×10^{-12}	» » » »
»	» »	»	0.030	0.19	6.3	0.220	0.335	0.175	4.47	25	0.000059	0.000255	1.05×10^{-14}	[illegible]	Lo stesso cane dopo introduzione nell'intestino di una soluzione di « peptone Witte » 10 %.
MEDIA . . .			0.022	0.19	8.8	0.213		0.151 (7)	4.33 (7)	28	0.000071	0.000238	1.17×14^{-14}	1.18×10^{-12}	

(1) Acidità = gr. eq./L. di alcali (Na OH) richiesti dalla linfa per passare dalla propria reazione all'altra $C_H = 1 \times 10^{-9}$.

(2) Alcalinità = » acido (HCl) » » » » $C_H = 2 \times 10^{-6}$.

(3) D_a = Grado di dissociazione complessivo degli acidi della linfa $= \frac{[H^{\cdot}]}{\text{acidità}}$.

(4) D_b = » » » delle basi » $= \frac{[OH']}{\text{alcalinità}}$.

(5) K_a = Costante di dissociazione acida complessiva della linfa considerata come un acido unico $= \frac{[H^{\cdot}]^2}{\text{acidità}}$.

(6) K_b = » » basica complessiva della linfa considerata come una base unica $= \frac{[OH']^2}{\text{alcalinità}}$.

(7) Il valore [illegible] rapporto $\frac{C_{OH}}{C_H}$ [illegible] [OH'] [H'] $= 0.\ldots$ [illegible] medio C_{OH}.

Dai dati ottenuti risulta in modo evidente come la linfa raccolta dal dotto toracico abbia sempre reazione alcalina. Ma le oscillazioni della sua alcalinità sono abbastanza notevoli, e, ad ogni modo, molto più grandi di quelle che si riscontrano nel siero di sangue.

È interessante che i valori più bassi di alcalinità $\left(\frac{C_{OH}}{C_H} = 4{,}4 \text{ e } 3{,}7\right)$ si riscontrano nei due esperimenti (2° e 5°) in cui l'animale ricevette una alimentazione ricca di grasso. Ciò non può dipendere che dal passaggio di acidi grassi dall' intestino nella linfa. E che ciò sia vero è dimostrato anche dal fatto che, in seguito all' introduzione di una soluzione alcalina di sapone nello stomaco aumenta la concentrazione degli idrogenioni nella linfa, contemporaneamente aumenta l'acidità titolabile, e diminuisce l'alcalinità.

Più difficile a spiegarsi è il fatto che su 5 esperimenti in animali a digiuno da 24 ore, in 3 si è riscontrata una reazione notevolmente alcalina, più alcalina di quella riscontrata in cani alimentati con carne magra o con idrati di carbonio. È certo che, avendo utilizzato nelle mie ricerche linfa proveniente dal dotto toracico, esse si riferiscono più al chilo che non alla linfa propriamente detta. Ma era da aspettarsi che da animali a digiuno, sebbene da sole 24 ore, si fosse ottenuto un materiale più prossimo alla linfa propria dei tessuti, e che perciò, come tale, avesse una reazione acida o ad ogni modo meno alcalina di quella del sangue, essendo i prodotti del metabolismo cellulare di natura prevalentemente acida.

L'aver trovato invece, in 3 delle 5 ricerche fatte su animali a digiuno, una reazione mediocremente alcalina costituisce un fatto che può essere oggetto di ulteriori ricerche.

Confrontando i dati riferentisi alla reazione attuale e potenziale della linfa, risulta che nel maggior numero dei casi, i due valori procedono se non proporzionalmente, parallelamente. Ma può fra altro anche accadere il contrario, come risulta per esempio dal confronto fra l'esperienza 6ª e la 7ª. Nella esperienza 7ª, con una maggiore concentrazione degli idrossilioni, si ha una alcalinità potenziale più debole che non nella esperienza 6ª. Questa apparente contraddizione è facilmente spiegabile, ammettendo che nella linfa 6ª la concentrazione delle basi sia maggiore che nella 7ª, ma che la loro forza complessiva (e quindi il grado di dissociazione) sia più piccola.

Considerata poi la linfa come una base o come un acido unico, essa va riguardata come base o acido estremamente debole. La sua costante di dissociazione basica oscilla infatti fra 0.3 e 2×10^{-12}, e quella acida fra 0.6 e 1.9×10^{-14}. È interessante un paragone, da questo punto di vista, fra linfa e siero di sangue.

Riporto nella tabella II i valori medî per i due liquidi. Quelli del siero di sangue rappresentano la media di parecchie determinazioni fatte coll' identico metodo su varî campioni.

TABELLA II.

	Acidità	Alcalinità	Alcalinità / Acidità	Potere neutralizzatore	$C_H \times 10^7$	$C_{OH} \times 10^7$	D acido	D basico	K acido	K basico
Linfa	0.022	0.19	8.8	0.213	0.151	4.23	0.00007	0.00024	1.17×10^{-14}	1.18×10^{-12}
Sangue	0.021	0.23	10.9	0.25	0.259	2.53	0.00012	0.00011	3.19×10^{-14}	0.28×10^{-12}

Dal confronto di questi dati risulta che gli alcali titolabili nel sangue sono maggiori che non nella linfa, e viceversa gli acidi. Ciò premesso, se la natura degli acidi e delle basi nel sangue e nella linfa fosse del tutto identica, il sangue dovrebbe avere una reazione media più alcalina della linfa: in fatti accade il contrario, il che dimostra che le basi nel sangue, complessivamente considerate, debbono essere più deboli, e gli acidi più forti, che non nella linfa.

Ma una più esatta valutazione di questi valori, io penso, sarà possibile solo quando si possederà un maggior numero di dati riferentisi ai varî liquidi dell'organismo in condizioni fisiologiche e sperimentali.

Mineralogia. — *Sul Topazio dell'Elba.* Nota di UGO PANICHI, presentata dal Socio STRÜVER.

I cristalli di Topazio dell'Elba, perfettamente limpidi ed incolori come i noti cristalli di Berillo di S. Piero e di S. Ilario, provengono essi pure dai pressi di S. Ilario, e più precisamente furono tolti da una geode del granito a pochi passi sopra Graziano [1].

Li ebbe in esame l'ing. A. Corsi, il quale si affrettò a pubblicare la notizia della scoperta, con una breve descrizione [2], promettendo poi un esame ed una descrizione più particolareggiati, che non sono mai stati fatti.

[1] Così, per sua gentilezza, mi ha indicato il prof. G. Roster. Li scoprì quell'intelligente cercatore di minerali, Luigi Celleri, di cui ha scritto recentemente G. D'Achiardi (Boll. della Soc. Geol. Ital., vol. XXIX, 1910, pag. 233).

[2] Riv. Scientif. Industr. Firenze, anno XII, n. 6, 1880, pag. 137.

Trattandosi di un minerale così importante in sè e così raro da noi, ho creduto utile di riesaminare quei cristalli, i quali ora fanno parte della Collezione Elbana del Gabinetto di Mineralogia di Firenze [1].

Il Corsi, in sostanza, riferisce che in un cristallo egli ha potuto osservare le seguenti forme:

(110), (120), (001), (111), (112), (113), (021), (011), (101),

aggiungendo come incerte e rudimentali le forme (114), (012) e (1 x 0) in cui $x > 2$. Riporta poi tre misure angolari, e cioè quelle degli spigoli

$110:1\bar{1}0$, $021:110$, $113:001$.

Infine dà quattro determinazioni del peso specifico, che, in media, è 3,528.

I cristalli di Topazio da me esaminati sono pochi; ma possono distinguersi in essi due abiti diversi, e cioè: alcuni hanno predominante sviluppo nel senso dell'asse verticale, altri invece hanno aspetto tabulare secondo la base {001}.

Del 1° tipo è il cristallo segnato col n. 1171 (Coll. Roster), che è il più ricco di forme e deve corrispondere a quello esaminato da Corsi. È lungo circa 9 mm. nel senso dell'asse verticale. Sopra esso confermo le nove forme certe trovate da Corsi; al goniometro esso dà pure bagliori o immagini deboli corrispondenti a faccie minimamente sviluppate di {100}, {010}, {103}, {230}. Non ho potuto riscontrarvi le forme rudimentali indicate da Corsi.

Ho però trovato una forma soddisfacente al simbolo {1 x 0} con $x > 2$, sul cristallo n. 1172, che è pure del 1° tipo. È visibile ad occhio nudo ed è compresa nel tratto di zona (140) - (150); ma la sua posizione è così vicina a (150), che, anche per non introdurre forme nuove a simbolo complicato, si può senz'altro ritenere la forma {150}, che è già nota per il Topazio.

Sullo stesso cristallo ho trovato anche una forma bene sviluppata e nuova per il Topazio e sensibilmente coincidente con {11 . 8 . 10}; infatti gli angoli calcolati di (11. 8. 10) con (111) e (110) differiscono soltanto di 4′, 20″ e 30′, 30″, rispettivamente, dai corrispondenti angoli misurati su detto cristallo (vedi quadro).

Negli altri cristalli non ho trovato forme diverse da quelle sopra nominate; salvo che in un cristallo tabulare ho trovato, con piccolissimo sviluppo, una faccia di {012}.

[1] Al direttore del Museo Mineralogico degli Studî Superiori, prof. F. Millosevich, che mi ha permesso di studiare i suddetti cristalli, porgo con piacere i miei vivi ringraziamenti.

In conclusione, le forme da me osservate sul Topazio elbano sono le seguenti:

a {100}	*M* {110}	*d* {101}	*f* {011}	*o* {111}	{11 . 8 . 10}
b {010}	*l* {120}	*h* {103}	*y* {021}	*u* {112}	
c {001}	*μ* {150}		*β* {012}	*i* {113}	
	{230}				

Le faccie delle forme *c* , *M* , *l* , *f* , *y* , *u* , *i* sogliono essere molto lucenti, bene sviluppate, e sogliono dare anche buone immagini al goniometro; la forma *d* ha notevole sviluppo, ma è sempre appannata, anzi scabra; *o* assai lucente, ma poco sviluppata in fronte ad *u* ed *i*.

Alcune faccie presentano figure di corrosione o di incompleto sviluppo. Così sulla base *c* di un cristallo tabulare si osservano numerose e piccolissime cavità schierate in file e in gruppi, a forma di losanga coi lati secondo gli spigoli di {001} con {110}; sulle faccie di {120} si hanno cavità allungate secondo lo spigolo 110 : 120 , talora rettangolari, talora fusiformi, o a sezione di lente piano-convessa, ma sempre monosimmetriche; sulle faccie di {110} le cavità sono a contorno rettangolare, piccolissime.

Si vedono pure, al microscopio, innumerevoli allineamenti di bollicine, come goccie d'acqua, di forma svariata ed irregolare.

Le misure angolari sono state fatte a temperatura oscillante fra 24° e 27° C.

Spigoli esaminati	Angoli misurati			Angoli calcolati
	Numero	Valori estremi	Medie	
$110:1\bar{1}0$	4	55°.44′ - 56°.47′	56°. 9′.30″	55°.55′.15″
$120:1\bar{2}0$	3	92.38 - 93.10	95.59. 5	93.20.45
110:230	1	—	11.30 ca	10.33.30
$150:\bar{1}50$	1	—	42.58	41.21.30
100:010	1	—	90.10	—
001:011	2	$43.17^{1}/_{6}$ - 43.49	43.33. 5	43.35.35
001:021	2	62. 9 - $62.21^{1}/_{2}$	62 15.15	62.17.30
001:012	1	—	25 ca	25.27.20
001:111	1	—	63.45	63.48
001:112	4	$45.15^{1}/_{4}$ - 45.47	45.33.30	45.28
001:113	4	34.10 - 34.26	34.14.35	34. 7
001:101	1	—	60.44	60.53
001:103	1	—	31 ca	30.54.20
11.8.10:111	1	—	6.10	6.14.20
11.8.10:110	1	—	25.37.30	26. 8

Queste misure angolari confermano un fatto già noto per il Topazio, e cioè una certa ampiezza di oscillazione nel valore degli angoli, pure essendo le faccie molto belle e lucenti. Al goniometro poi si può osservare che alcune faccie danno due immagini distinte, talchè nelle misure angolari si ottengono a volte due valori vicini, ma distinti. Ciò nuoce alla determinazione delle costanti cristallografiche, la quale ha importanza nel Topazio anche per il fatto che i valori delle costanti sembrano essere in relazione colla ricchezza in Fluoro.

Dei tre angoli misurati dal Corsi, il 1° fornisce il rapporto $\frac{a}{b} = 0{,}52858$; e allora il 2° e il 3° danno per il rapporto $\frac{c}{b}$, rispettivamente, 0,94911 e 0,94644. Mentre il primo rapporto si accorda notevolmente colle costanti di von Kokscharow

$$a : b : c = 0{,}52854 : 1 : 0{,}95395 \quad ,$$

il secondo invece se ne distacca fin dalla 2ª cifra decimale in ambedue i valori trovati, e questi sono anche sensibilmente diversi fra loro.

Disponendo di molti cristalli, sarebbe qui forse il caso di far numerose misure ed usare poi il metodo dei minimi quadrati. Nel caso mio, riflettendo che nei pochi cristalli da me esaminati le faccie di c, M, l, f, y, u, i si prestano a misure angolari pressochè di egual peso (massimo), mentre le altre forme non si prestano affatto per un calcolo di precisione, ho ritenuto conveniente determinar le costanti sulle faccie dominanti suddette, seguendo il metodo della media aritmetica.

Da due splendide faccie di {110} del cristallo num. 1171 si ricava $110 : 1\bar{1}0 = 55°, 44'$ e perciò, per l'asse a (posto $b = 1$), il valore 0,5286, concordante con quello di v. Kokscharow e con quello del Corsi; ma dalla media trovata per $110 : 1\bar{1}0$ risulta invece: $a = 0{,}53358$. Partendo poi dall'angolo $120 : 1\bar{2}0$ si ottiene $a = 0{,}52675$. E perciò in media

$$a = 0{,}53016 \ .$$

Stabilito questo rapporto, e ricavando il valore dell'asse c da tutte le misure fatte su buone faccie, si ottiene:

dall'angolo	001 : 011 ,	$c = 0{,}95062$
"	001 : 021	0,95050
"	001 : 111	0,94912
"	001 : 112	0,95463
"	001 : 113	0,95591
	In media	$c = 0{,}95215$

E perciò le costanti

$$a : b : c = 0{,}53016 : 1 : 0{,}95215\ ,$$

sulle quali sono calcolati gli angoli dell'ultima colonna del precedente quadro.

Queste costanti differiscono, specialmente per l'asse c, da quelle del Corsi; ma, confrontate con quelle di v. Kokscharow, vi si accordano meglio. Solo che nel Topazio dell' Elba l'asse a è un poco maggiore e l'asse c è un poco minore che nel Topazio degli Urali.

E questo fatto si accorda colla proprietà del Topazio di variare i rapporti assiali in relazione col contenuto di Fluoro. Il Groth (loc. cit.) dà per il Topazio le costanti

$$a : b : c = 0{,}5281 : 1 : 0{,}9542$$

come proprie delle varietà più ricche di Fluoro, per le quali la formula $SiO^4 Al^2 (F, OH)^2$ passa quasi a $SiO^4 Al^2 F^2$. Coll'aumento di OH si giunge ad $F : OH = 3 : 1$, ed intanto l'asse a va crescendo e l'asse c va diminuendo.

Sicchè, in base a questo, possiamo concludere che probabilmente il Topazio elbano è una varietà meno ricca di Fluoro del Topazio degli Urali studiato da v. Kokscharow.

Aggiungiamo che un cristallo tabulare ha permesso la determinazione dell'angolo degli assi ottici [1], la quale, a temperatura di 15° C, alla luce del Sodio, colla lamina immersa in acqua distillata, ha dato

$$2\,A = 80^\circ\, 50'\ ,$$

da cui, posto l'indice dell'acqua a $15^\circ = 1{,}33$, e l'indice β_{Na} del Topazio (Rudberg) $= 1{,}6135$, risulta

$$2\,V_{Na} = 64^\circ\, 36'$$

[1] Ho eseguito questa determinazione, per gentilezza del prof. L. Bucca, nel Gabinetto di Mineralogia dell'Università di Catania.

Microbiologia casearia. — *Il comportamento dei batterî acidopresamigeni (acidoproteolitici) del formaggio di fronte alle temperature basse, in rapporto col loro intervento nella maturazione dei formaggi* [1]. Nota del prof. dott. Costantino Gorini, presentata dal Socio G. Briosi.

Come ebbi a dimostrare in precedenti lavori [2], in favore della mia opinione, che alla maturazione dei formaggi concorra quel gruppo fisiologico di schizomiceti da me svelato e introdotto nella letteratura sotto il nome di *batteri acidopresamigeni*, militano già due argomenti: 1°, la capacità di detti batterî di svilupparsi e peptonizzare la caseina anche in ambiente acido, per cui essi, specialmente dal punto di vista pratico, meritano la designazione di *acidoproteolitici*, a fine di distinguerli dai comuni batterî peptonizzanti (*Tyrothrix* di Duclaux ecc.), che attaccano la caseina solamente in ambiente alcalino o neutro [3]; 2°, la presenza costante di specie appartenenti al detto gruppo batterico nei formaggi a pasta cotta (*Micrococcus casei acido-proteolyticus I e II*; *Bacillus casei acidoproteolyticus*) [4].

Nel presente lavoro intendo recare, a sostegno della mia tesi, un terzo argomento, e cioè: il comportamento dei batterî acidopresamigeni di fronte alle basse temperature. Di qui trarrò poi occasione di dirimere un'obbiezione che ancora si vorrebbe avanzare contro l'importanza dei batterî stessi nel lavorìo di maturazione dei formaggi.

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di batteriologia della R. Scuola sup. di agricoltura di Milano. Esso si riallaccia coll'altro mio lavoro sui presami microbici, che venne presentato all'*Istituto Lombardo* di Sc. e Lett. (V. *Rend.* 1908, pag. 122).

[2] V. segnatamente i miei lavori in: Rend. R. Ist. Lomb. Sc. e lett. 1904, 37, p. 939; Rend. R. Acc. Lincei, 1905, XIV, 2° sem. e Rend. R. Acc. Lincei, 1910, XIX, pag. 150.

[3] Come già dissi altrove, questo argomento, che fu precisamente il punto di partenza della mia ipotesi, fu anche quello che valse a dirimere le obbiezioni che si opponevano ad ammettere l'intervento di batterî peptonizzanti nella maturazione dei formaggi. Imperocchè queste obbiezioni, com'è noto, si fondavano giustamente sulla considerazione che i batterî peptonizzanti, fino allora conosciuti, si mostravano ostacolati nel loro sviluppo dalla reazione acida che si ingenera in seno ai formaggi per opera dei fermenti lattici.

[4] Analogamente a quanto feci per i cocchi acidopresamigeni dei formaggi, designo con questo nome il bacillo acidopresamigeno del formaggio di Grana che descrissi in un lavoro precedente (Rend. R. Ist. Lomb. Sc. e lett. 1904, vol. 37) e che dopo d'allora riscontrai anche nell'Emmenthal.

Il comportamento dei batterî acidopresamigeni di fronte alle basse temperature va considerato sotto due punti di vista: rispetto all'attività proliferativa dei batterî, e rispetto all'attività dei loro enzimi. Dico subito che tanto sotto l'uno, quanto sotto l'altro riguardo, questi batterî si rivelano dotati di proprietà singolarmente adattate per quella che possiamo chiamare *ibernazione dei formaggi*.

Se noi prendiamo in esame i varî tipi di formaggi a pasta cotta, vediamo che, qual più qual meno, essi vanno soggetti, durante la loro stagionatura, ad attraversare un periodo di temperature basse, intendo dire di temperature inferiori ai 10° C. Intanto, tutti i formaggi che si fabbricano d'inverno, non possono esimersi da questo passaggio; attesochè, anche quei tipi che maturano in pochi mesi e che vengono tenuti in stufa durante la prima fermentazione (tipi svizzeri in generale), restano esposti per qualche tempo, vuoi prima della stufatura vuoi dopo la stufatura, ai rigori della stagione. Ma dove l'ibernazione è particolarmente manifesta è in quei tipi di cacio, come il Grana, che impiegano due o più anni a maturare e che non sono sottoposti a stufature: è ovvio che questi caci devono forzatamente subire non uno, ma parecchi periodi di temperature basse. Io ebbi agio di constatare che, puranco nei magazzini di Grana i meglio riparati, la temperatura invernale scende talora al disotto dei 5° C.

Ora io mi sono domandato più volte se, durante una tale ibernazione, la flora nei formaggi sospendesse interamente la sua attività e rimanesse in stato latente, quasi di letargo, in attesa di riprendere la moltiplicazione e il funzionamento colla ricomparsa delle temperature favorevoli, oppure se essa subisse semplicemente un rallentamento di attività. Con tale mira ho sottoposto le diverse specie batteriche, che sono andato di mano in mano isolando dai formaggi di Grana, alla cultura in latte a varie temperature, scendendo fino attorno ai 5° C. Le specie isolate appartenevano in parte al gruppo dei fermenti lattici propriamente detti [1], in parte a quello dei batterî acidopresamigeni. Ripetendo e prolungando convenientemente le prove, ho potuto verificare quanto segue: che i fermenti lattici propriamente detti amano, in generale, temperature piuttosto elevate, che stiano almeno attorno ai 20° C.; solamente qualche razza o varietà vegeta anche attorno ai 15° C., ma non troppo al disotto; che, all'incontro, i batterî acidopresamigeni, e segnatamente alcuni cocchi acido-proteolitici, prosperano anche al disotto dei 10° C. Le semine di questi cocchi in latte, tenute fra 5° e 8° C., non coagulano, è vero, ma presentano, in capo a 15-20 giorni, un processo di peptonificazione a reazione anfotera, cioè senza variare la reazione naturale del latte; laddove il medesimo germe coltivato a 20-30° C., comincia col coagulare il latte

[1] Non credo superfluo ricordare che per *fermenti lattici propriamente detti* si intendono quei batteri lattici che coagulano il latte con reazione acida, senza aerogenìa, e senza successiva peptonizzazione.

in 24-48 ore con reazione decisamente acida, e successivamente lo peptonifica. Questo speciale comportamento dei batterî acidopresamigeni di fronte alle temperature basse, comportamento che li distanzia dai fermenti lattici propriamente detti, è importante in primo luogo perchè può essere utilizzato per la loro ricerca; è importante, poi, nella questione attuale, perchè permette di ritenere che, durante il periodo di ibernazione, la attività microbica in seno ai formaggi possa, almeno per quel che spetta ai batterî acidopresamigeni, continuare a mantenersi, sebbene rallentata e limitata.

Ancor più importante è il comportamento degli enzimi proteolitici dei batterî acidopresamigeni di fronte alle basse temperature; imperocchè detti enzimi si rivelano capaci di agire anche a temperature inferiori a quelle che sono compatibili collo sviluppo dei germi stessi. Ciò ho potuto dimostrare già in un altro lavoro a proposito di un bacterio acidopresamigeno delle mammelle (*Bacillus minimus mammae*) che non si sviluppa guarì al disotto dei 20° C. [1]; ciò ho potuto altresì confermare rispetto ad altri batteri del genere, fra cui i cocchi ed i bacilli acidopresamigeni del formaggio. Se si prendono culture in latte di detti batterî, dopo che si sono ben sviluppate a temperatura favorevole, e le si mettono in ghiacciaia fra 0° e 5° C., si assiste ad una progressione lenta ma graduale della loro peptonizzazione, abbenchè la vita dei germi vi sia arrestata; sono evidentemente gli enzimi batterici che continuano la loro opera proteolitica, indipendentemente dalla proliferazione dei batterî stessi. Questo prova che l'azione enzimatica dei bacterî acidopresamigeni è possibile anche nei periodi di ibernazione più profonda, anche quando tace completamente la vegetazione microbica.

Dal complesso delle mie ricerche sul comportamento dei batterî acidopresamigeni di fronte alle basse temperature è adunque lecito dedurre, che la loro azione, e segnatamente l'azione dei loro enzimi proteolitici, continui a spiegarsi anche durante i periodi di ibernazione dei formaggi nei magazzini di stagionatura.

Ciò, mentre costituisce un titolo di più in favore della importanza dei batterî acidopresamigeni o acidoproteolitici nella maturazione dei formaggi, si accorda anche colla teoria americana sulla stagionatura dei formaggi a temperature basse.

È noto infatti che, partendo dal concetto che nel processo di maturazione dei formaggi abbiano grande importanza gli enzimi naturali del latte (galattasi) e gli enzimi contenuti nel presame, e avendo constatato che questi enzimi agiscono anche a temperature basse, gli studiosi americani si sono dati già da tempo a prove di stagionatura dei formaggi in celle refrige-

(1) Gorini, Rend. R. Ist. Lomb. Sc. e lett. 1907, pag. 947 e 1908, pag. 122.

ranti [1]; ciò nell'intento precipuo di evitare le alterazioni dei formaggi, che sono dovute a germi sviluppantisi a temperature elevate o dell'ambiente. Non è mia intenzione di trattare qui una tale questione; solamente mi piace far notare che, qualora il metodo americano di stagionatura dei formaggi nei refrigeranti dèsse realmente buoni risultati, esso dovrebbe riconoscere nel comportamento dei batterî acidopresamigeni, e segnatamente dei loro enzimi, di fronte alle temperature basse, un valido fattore per la sua riuscita. Basterebbe, naturalmente, che, i formaggi fossero messi nel refrigerante, dopo che si è verificato in essi una sufficiente moltiplicazione e invasione di batterî acidopresamigeni; il che, come si sa, si effettua già nei primissimi giorni di fabbricazione.

Ma, come dicevo in principio, le osservazioni sovraesposte offrono occasione altresì ad un altro ordine di considerazioni a sostegno delle mie vedute.

Abbiamo visto che l'azione enzimatica dei batterî acidopresamigeni è possibile anche quando questi si trovano in vita latente; ciò conduce a ritenere che essa sia possibile puranco quando la vita di questi è completamente spenta, quando cioè non rimangono che i cadaveri dei germi producenti e contenenti gli enzimi medesimi. In altri termini: per ammettere la collaborazione dei bacterii acidopresamigeni nelle varie fasi di maturazione dei formaggi, non c'è bisogno di dimostrarli in vita perenne in seno ai formaggi; basta assicurarsi che essi vi abbiano esistito e vi si siano largamente sviluppati in precedenza; gli enzimi intra- ed extracellulari da loro prodotti, provvedono poi a continuare l'opera loro, come durante l'ibernazione, così anche *post mortem*. Viene così a cadere l'obbiezione, che i seguaci della teoria esclusivista di Freudenreich avanzano tuttora contro la mia teoria. Essi, mentre riconoscono che nei primi giorni della fabbricazione dei formaggi si verifica uno sviluppo rigoglioso di batterî acidopresamigeni, fanno notare che, in seguito, questi batterî vanno diminuendo, lasciando il sopravvento ai fermenti lattici propriamente detti. Taluno anzi arriva a sostenere che ben presto i batterî acidopresamigeni scompaiono del tutto dai formaggi; ciò non è conforme al vero, come hanno dimostrato le mie ricerche, recentemente confermate anche da quelle di altri osservatori (Thöni [2]), Harding e Prucha [3] ecc.), secondo le quali i batterî acidopresamigeni si incontrano anche nelle fasi di maturazione inoltrata.

Ad ogni modo, dopo quanto siamo venuti esponendo circa l'indipendenza di azione degli enzimi proteolitici dalla vita dei batterî che li hanno generati, l'accertamento vitale e numerico di detti germi ha importanza solamente

[1] V. specialmente i lavori di Babcock, Russel, Baer, Van Slyke, Smith, Hart ecc. nei Bollettini dell'*U. S. Department of Agriculture* 1903 e seg.

[2] Thöni, Landw. Jahrb. d. Schweiz, 1909.

[3] Harding e Prucha, New-York Agric. Exper. Station, Bulletin 8°, 1908.

nei primordii della maturazione; e su questo punto tutti gli autori sono oramai d'accordo nell'affermare che tutti i formaggi a pasta cotta presentano, nei primi giorni, una lussuriosa invasione di cocchi acidopresamigeni.

Riassunto. — Le suesposte ricerche e considerazioni, che vengono in appoggio della mia teoria sull'intervento e sull'importanza dei batteri acidopresamigeni-proteolitici nel processo di maturazione dei formaggi, si possono riassumere come segue:

1. I batterî acidopresamigeni dei formaggi, e particolarmente alcuni cocchi acidoproteolitici, sono capaci di svilupparsi anche a temperature inferiori ai 10° C.; cosicchè essi, a differenza dei fermenti lattici propriamente detti, sono adatti per funzionare in seno ai formaggi anche durante i periodi di ibernazione di questi nei magazzini di stagionatura, come succede specialmente per i formaggi a lunga maturazione (Grana, Sbrinz ecc.).

2. Gli enzimi proteolitici dei batterî acidopresamigeni sono capaci di agire a temperature ancora più basse, cioè al disotto di 5° C., quando è presumibilmente arrestata la vita microbica in genere; cosicchè essi sono adatti a funzionare in seno ai formaggi anche durante periodi di ibernazione eccezionalmente freddi.

3. Le attitudini dei batteri acidopresamigeni e dei loro enzimi proteolitici si accordano adunque colle moderne vedute della scuola americana sulla possibilità di effettuare la stagionatura dei formaggi in magazzini refrigeranti.

4. L'attitudine degli enzimi proteolitici dei batterii acidopresamigeni di funzionare indipendentemente dalla vita dei batterî stessi, fa sì che, per ammettere l'influenza di detti batterî nelle varie fasi di maturazione dei formaggi, non c'è bisogno di dimostrarne la permanenza in vita durante tutte le singole fasi; basta dimostrare che essi hanno avuto un periodo abbastanza rigoglioso di sviluppo durante la fase iniziale, qual'è riconosciuto ormai da tutti gli autori per tutti i formaggi a pasta cotta; a continuare l'opera loro provvedono poi gli enzimi intra- ed extracellulari da essi generati.

E. M.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª TRANSUNTI.
2ª MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali* Vol. I-VII.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — RENDICONTI *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XX. (1892-1911). 2° Sem. Fasc. 6°.
RENDICONTI *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XVIII. (1892-1910). Fasc. 11°-12°.
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VIII. Fasc. 14°.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*

ULRICO HOEPLI. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

RENDICONTI — Settembre 1911.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 17 settembre 1911.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 1° ottobre 1911.* N. 7.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XX.° — Fascicolo 7°

2° Semestre.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 1° ottobre **1911.**

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei: qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 1° ottobre 1911.

Meccanica. — *Sulle deformazioni finite dei solidi elastici isotropi.* Nota III del Corrispondente E. ALMANSI.

1. Se un solido elastico isotropo è deformato sotto l'azione di forze esterne, in un suo punto qualunque le tre tensioni principali sono espresse in funzione dei tre allungamenti principali a_1, a_2, a_3 dalle formule

$$(1) \qquad \tau_1 = \frac{1}{(1+a_2)(1+a_3)} \frac{\partial \varphi}{\partial a_1}, \text{ ecc.},$$

ove φ rappresenta il potenziale unitario di elasticità.

Le componenti speciali di tensione sono poi date dalle formule

$$(2) \qquad \begin{cases} \tau_{xx} = \alpha_1^2 \tau_1 + \alpha_2^2 \tau_2 + \alpha_3^2 \tau_3, \ldots, \\ \tau_{yz} = \beta_1 \gamma_1 \tau_1 + \beta_2 \gamma_2 \tau_2 + \beta_3 \gamma_3 \tau_3, \ldots; \end{cases}$$

$\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$, ecc. essendo i coseni delle direzioni principali rispetto agli assi coordinati.

Noi vogliamo trasformare le equazioni precedenti in modo che data la deformazione del solido, e supponendo nota la funzione φ, si possano calcolare le tensioni senza ricorrere alla determinazione delle direzioni principali.

Più in generale, detti $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ ed $\omega_1', \omega_2', \omega_3'$ i coseni di due direzioni r, r', noi prenderemo in esame la quantità

$$\tau_{rr'} = \omega_1\omega_1'\tau_1 + \omega_2\omega_2'\tau_2 + \omega_3\omega_3'\tau_3 \,, \tag{3}$$

di cui le $\tau_{xx}, \ldots, \tau_{yz}, \ldots$ non sono che valori speciali (¹).

2. Consideriamo perciò la φ come funzione degli allungamenti $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$, che sono legati agli a_1, a_2, a_3 dalle formule (Nota I, § 3);

$$(1 + a_1)^2 (1 - 2\varepsilon_1) = 1, \text{ ecc.} \tag{4}$$

Sarà

$$\frac{\partial\varphi}{\partial a_1} = \frac{\partial\varphi}{\partial\varepsilon_1}\frac{d\varepsilon_1}{da_1} \,. \tag{5}$$

Ma dalla (4) si ricava

$$\frac{d\varepsilon_1}{da_1} = \frac{1 - 2\varepsilon_1}{1 + a_1} \,;$$

onde sostituendo nella (5), poi nella (1), e ricordando che

$$(1 + a_1)(1 + a_2)(1 + a_3) = 1 + \theta, \tag{6}$$

avremo:

$$\tau_1 = \frac{1 - 2\varepsilon_1}{1 + \theta}\frac{\partial\varphi}{\partial\varepsilon_1}, \text{ ecc.} \tag{7}$$

La φ deve essere funzione degl' invarianti fondamentali:

$$\left\{\begin{aligned} \xi &= \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \,, \\ \eta &= \varepsilon_2\varepsilon_3 + \varepsilon_3\varepsilon_1 + \varepsilon_1\varepsilon_2 \,, \\ \zeta &= \varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_3 \,. \end{aligned}\right. \tag{8}$$

Ora osserviamo che dalle formule (6) e (4) si ha:

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{1+\theta}\right)^2 &= (1 - 2\varepsilon_1)(1 - 2\varepsilon_2)(1 - 2\varepsilon_3) = \\ &= 1 - 2(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3) + 4(\varepsilon_2\varepsilon_3 + \varepsilon_3\varepsilon_1 + \varepsilon_1\varepsilon_2) - 8\varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_3 \,; \end{aligned} \tag{9}$$

ovvero:

$$\left(\frac{1}{1+\theta}\right)^2 = 1 - 2\xi + 4\eta - 8\zeta. \tag{10}$$

(¹) Essa rappresenta, come si può facilmente riconoscere facendo uso delle stesse formule (2), la proiezione sulla direzione r' della tensione $\overline{\tau}_r$ che agisce sull'elemento normale alla direzione r; od anche la proiezione sulla r della tensione $\overline{\tau}_{r'}$.

Poniamo ancora:

$$\varrho = \varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \varepsilon_3^2,$$

ossia:

$$\varrho = \xi^2 - 2\eta. \tag{11}$$

Le formule (10) e (11) permettono di esprimere η e ζ in funzione di ξ, θ e ϱ. Per conseguenza la φ, che è funzione di ξ, η, ζ, potremo anche considerarla funzione di ξ, θ e ϱ.

Introduciamo tre nuove variabili l, m, n, ponendo:

$$\left\{\begin{aligned} l &= \log(1+\theta) \\ m &= \frac{1}{2}\{\log(1+\theta) - \xi\} \\ n &= \frac{1}{4}\{\log(1+\theta) - \xi - \varrho\}. \end{aligned}\right. \tag{12}$$

Queste equazioni si possono risolvere rispetto a ξ, θ e ϱ, che risulteranno espresse mediante le variabili l, m, n: potremo quindi considerare la φ come funzione delle stesse variabili. Avremo perciò:

$$\frac{\partial\varphi}{\partial\varepsilon_1} = \frac{\partial\varphi}{\partial l}\frac{\partial l}{\partial\varepsilon_1} + \frac{\partial\varphi}{\partial m}\frac{\partial m}{\partial\varepsilon_1} + \frac{\partial\varphi}{\partial n}\frac{\partial n}{\partial\varepsilon_1}. \tag{13}$$

Ma dalla 1ª delle (12) si ha:

$$\frac{\partial l}{\partial\varepsilon_1} = \frac{1}{1+\theta}\frac{\partial\theta}{\partial\varepsilon_1};$$

e dalla (9):

$$\frac{\partial\theta}{\partial\varepsilon_1} = \frac{1+\theta}{1-2\varepsilon_1};$$

quindi

$$\frac{\partial l}{\partial\varepsilon_1} = \frac{1}{1-2\varepsilon_1}.$$

Dalla 2ª e dalla 3ª delle (12) si ha poi, osservando che $\frac{\partial}{\partial\varepsilon_1}\log(1+\theta) = \frac{\partial l}{\partial\varepsilon_1} = \frac{1}{1-2\varepsilon_1}$, $\frac{\partial\xi}{\partial\varepsilon_1} = 1$, $\frac{\partial\varrho}{\partial\varepsilon_1} = 2\varepsilon_1$:

$$\frac{\partial m}{\partial\varepsilon_1} = \frac{1}{2}\left\{\frac{1}{1-2\varepsilon_1} - 1\right\} = \frac{\varepsilon_1}{1-2\varepsilon_1},$$

$$\frac{\partial n}{\partial\varepsilon_1} = \frac{1}{4}\left\{\frac{1}{1-2\varepsilon_1} - 1 - 2\varepsilon_1\right\} = \frac{\varepsilon_1^2}{1-2\varepsilon_1}.$$

Onde la formula (13) diventerà:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon_1} = \frac{1}{1 - 2\varepsilon_1}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial l} + \frac{\partial \varphi}{\partial m}\varepsilon_1 + \frac{\partial \varphi}{\partial n}\varepsilon_1^2\right).$$

Sostituendo ora nella (7) avremo:

$$\tau_1 = \frac{1}{1 + \theta}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial l} + \frac{\partial \varphi}{\partial m}\varepsilon_1 + \frac{\partial \varphi}{\partial n}\varepsilon_1^2\right);$$

o più semplicemente:

$$\tau_1 = \frac{1}{1 + \theta}(\mathrm{L} + \mathrm{M}\varepsilon_1 + \mathrm{N}\varepsilon_1^2),$$

avendo posto:

$$\mathrm{L} = \frac{\partial \varphi}{\partial l}, \quad \mathrm{M} = \frac{\partial \varphi}{\partial m}, \quad \mathrm{N} = \frac{\partial \varphi}{\partial n}.$$

Analogamente sarà:

$$\tau_2 = \frac{1}{1 + \theta}(\mathrm{L} + \mathrm{M}\varepsilon_2 + \mathrm{N}\varepsilon_2^2) \quad , \quad \tau_3 = \frac{1}{1 + \theta}(\mathrm{L} + \mathrm{M}\varepsilon_3 + \mathrm{N}\varepsilon_3^2).$$

Se queste espressioni di τ_1, τ_2, τ_3 le sostituiamo nella formula (3) otterremo:

$$\tau_{rr'} = \frac{1}{1 + \theta}\left\{\mathrm{L}(\omega_1\omega_1' + \omega_2\omega_2' + \omega_3\omega_3') + \mathrm{M}(\omega_1\omega_1'\varepsilon_1 + \omega_2\omega_2'\varepsilon_2 + \omega_3\omega_3'\varepsilon_3) + \right.$$
$$\left. + \mathrm{N}(\omega_1\omega_1'\varepsilon_1^2 + \omega_2\omega_2'\varepsilon_2^2 + \omega_3\omega_3'\varepsilon_3^2)\right\}.$$

Ora, il coefficiente di L non è altro che il coseno dell'angolo formato dalle due direzioni r, r'; coseno che denoteremo con $\alpha_{rr'}$. Il coefficiente di M è $\varepsilon_{rr'}$ (Nota I, § 4). Poniamo inoltre:

$$k_{rr'} = \omega_1\omega_1'\varepsilon_1^2 + \omega_2\omega_2'\varepsilon_2^2 + \omega_3\omega_3'\varepsilon_3^2. \tag{14}$$

Sarà:

$$\tau_{rr'} = \frac{1}{1 + \theta}(\mathrm{L}\alpha_{rr'} + \mathrm{M}\varepsilon_{rr'} + \mathrm{N}k_{rr'}). \tag{15}$$

Conoscendo la funzione φ delle variabili ξ, η, ζ, o ξ, θ, ϱ, o l, m, n, conosceremo pure le funzioni L, M, N delle stesse variabili. Le tre variabili ξ, η, ζ sono espresse dalla formula (8), in funzione degli allungamenti principali $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$; ma esse si sanno anche esprimere in funzione delle quantità $\varepsilon_{xx}, \ldots, \varepsilon_{yz}, \ldots$, relative ad una terna qualunque di assi. E varranno (come risulta da quanto è detto nel § 4 della Nota I) formule perfettamente analoghe a quelle che si hanno nella teoria ordinaria. Sarà cioè

$$\xi = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}, \text{ ecc.}$$

La dilatazione θ si può avere, in funzione di ξ, η, ζ, dalla formula (10) [1]. La quantità $\varepsilon_{rr'}$ è data dalla formula (4) della Nota I. Resta solo a vedersi come si possa calcolare, senza ricorrere alle direzioni principali, la quantità $k_{rr'}$.

3. Diciamo $\varepsilon_{rx}, \varepsilon_{ry}, \varepsilon_{rz}$ ciò che diventa $\varepsilon_{rr'}$ quando la direzione r' coincida con quella dell'asse delle x, o delle y, o delle z. Dalla formula (4) della Nota I avremo:

$$\varepsilon_{rx} = \alpha \varepsilon_{xx} + \beta \varepsilon_{xy} + \gamma \varepsilon_{xz}\ , \text{ ecc.};$$

e la formula stessa potrà scriversi:

$$\varepsilon_{rr'} = \alpha' \varepsilon_{rx} + \beta' \varepsilon_{ry} + \gamma' \varepsilon_{rz}\,.$$

Denotiamo con $\overline{V}_r$ il vettore le cui proiezioni sugli assi coordinati sono $\varepsilon_{rx}, \varepsilon_{ry}, \varepsilon_{rz}$. Ed osserviamo che per un punto P del solido deformato, e per una direzione r, esso è indipendente dalla scelta degli assi; infatti la sua proiezione sopra una direzione qualunque r' è $\alpha'\varepsilon_{rx} + \beta'\varepsilon_{ry} + \gamma'\varepsilon_{rz}$, ossia $\varepsilon_{rr'}$: quantità che non dipende dagli assi, come apparisce dalla formula (3) della Nota I. Indichiamo poi con $\pi_{rr'}$ il prodotto geometrico dei due vettori $\overline{V}_r, \overline{V}_{r'}$ relativi ad un punto P e a due direzioni r, r'; poniamo cioè:

$$\pi_{rr'} = \varepsilon_{rx}\,\varepsilon_{r'x} + \varepsilon_{ry}\,\varepsilon_{r'y} + \varepsilon_{rz}\,\varepsilon_{r'z}\,. \tag{16}$$

Un'altra espressione di $\pi_{rr'}$ potremo formarla mediante le proiezioni $\varepsilon_{rr_1}, \varepsilon_{r'r_1}$, ecc. degli stessi vettori $\overline{V}_r, \overline{V}_{r'}$ sulle tre direzioni principali, anzichè sugli assi coordinati. E sarà:

$$\pi_{rr'} = \varepsilon_{rr_1}\,\varepsilon_{r'r_1} + \varepsilon_{rr_2}\,\varepsilon_{r'r_2} + \varepsilon_{rr_3}\,\varepsilon_{r'r_3}\,.$$

Il valore di ε_{rr_1} si può ricavare dalla formula generale (7) della Nota I, supponendo per un momento, che la direzione r' coincida colla r_1. Dovremo fare $\omega_1' = 1$, $\omega_2' = \omega_3' = 0$; e troveremo $\varepsilon_{rr_1} = \omega_1 \varepsilon_1$. Analogamente sarà $\varepsilon_{r'r_1} = \omega_1' \varepsilon_1$, $\varepsilon_{rr_2} = \omega_2 \varepsilon_2$, ecc. Onde avremo:

$$\pi_{rr'} = \omega_1 \omega_1' \varepsilon_1^2 + \omega_2 \omega_2' \varepsilon_2^2 + \omega_3 \omega_3' \varepsilon_3^2\,.$$

Dal confronto di questa formula colla (14) vediamo che $k_{rr'}$ non è altro che $\pi_{rr'}$. Quindi la (15) potrà scriversi:

$$\tau_{rr'} = \frac{1}{1+\theta}\left(\mathrm{L}\alpha_{rr'} + \mathrm{M}\varepsilon_{rr'} + \mathrm{N}\pi_{rr'}\right).$$

[1] Non v'è ambiguità di segno per $\frac{1}{1+\theta}$, quantità essenzialmente positiva.

In particolare, supponendo che l'una e l'altra delle due direzioni r, r' coincida con quella di un asse coordinato, ed osservando che $\alpha_{xx} = 1, \dots$, $\alpha_{yz} = 0, \dots$, avremo:

$$
(17) \qquad \begin{cases} \tau_{xx} = \dfrac{1}{1+\theta}(\mathrm{L} + \mathrm{M}\varepsilon_{xx} + \mathrm{N}\pi_{xx}), \dots, \\ \tau_{yz} = \dfrac{1}{1+\theta}(\mathrm{M}\varepsilon_{yz} + \mathrm{N}\pi_{yz}), \dots; \end{cases}
$$

e dalla formula (16):

$$
\pi_{xx} = \varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{xy}^2 + \varepsilon_{xz}^2, \dots,
$$
$$
\pi_{yz} = \varepsilon_{yx}\varepsilon_{zx} + \varepsilon_{yy}\varepsilon_{zy} + \varepsilon_{yz}\varepsilon_{zz}, \dots
$$

Il problema così è risoluto.

Appare evidente l'importanza che hanno, nel calcolo delle tensioni, le quantità $\varepsilon_{rr'}$ (di cui le parti del 1° ordine intervengono già nella teoria ordinaria) e le $\pi_{rr'}$. Quanto ai coefficienti L, M, N, essi hanno, in ogni punto del solido, un valore indipendente dalle direzioni r, r'.

4. Terminerò accennando a qualche caso particolare per ciò che riguarda la natura delle funzioni L, M, N (vale a dire del potenziale φ).

Supponiamo da prima che L, M, N dipendano soltanto dalla dilatazione θ, ossia soltanto dalla variabile $l = \log(1+\theta)$. Per la formula $\dfrac{\partial\varphi}{\partial l} = \mathrm{L}(l)$ dovrà essere:

$$
\varphi = \int_0^l \mathrm{L}(l)\, dl + \varphi_0(m, n),
$$

ove φ_0 è una funzione arbitraria di m ed n. Ma sostituendo questa espressione di φ nelle altre due formule $\dfrac{\partial\varphi}{\partial m} = \mathrm{M}(l)$, $\dfrac{\partial\varphi}{\partial n} = \mathrm{N}(l)$, avremo:

$$
\frac{\partial\varphi_0}{\partial m} = \mathrm{M}(l) \quad , \quad \frac{\partial\varphi_0}{\partial n} = \mathrm{N}(l);
$$

ed affinchè queste equazioni, i cui primi membri non contengono l, risultino verificate, è necessario che $\mathrm{M}(l)$ ed $\mathrm{N}(l)$ si riducano a due costanti, che chiamerò A, B. Onde integrando, e determinando la costante arbitraria colla condizione che se la deformazione è nulla ($l = m = n = 0$) il potenziale sia pure nullo, si avrà $\varphi_0 = \mathrm{A}m + \mathrm{B}n$,

$$
\varphi = \int_0^l \mathrm{L}(l)\, dl + \mathrm{A}m + \mathrm{B}n.
$$

Denotando con $f(\theta)$ la funzione $L(l)$, le formule (17) diventano:

$$\tau_{xx} = \frac{1}{1+\theta} \{ f(\theta) + A\varepsilon_{xx} + B\pi_{xx} \} , \dots ,$$

$$\tau_{yz} = \frac{1}{1+\theta} \{ A\varepsilon_{yz} + B\pi_{yz} \} , \dots$$

Come caso ancora più particolare, supponiamo $f(\theta) = C\theta$, ove C è un'altra costante. Sarà:

$$\tau_{xx} = \frac{1}{1+\theta} (A\varepsilon_{xx} + B\pi_{xx} + C\theta) , \dots ,$$

$$\tau_{yz} = \frac{1}{1+\theta} (A\varepsilon_{yz} + B\pi_{yz}) , \dots$$

Se infine supponiamo $B = 0$, $A \lesseqgtr 0$, ponendo $C = hA$ ($h =$ cost.) otterremo le formule

$$(18) \qquad \left\{ \begin{aligned} \tau_{xx} &= \frac{A}{1+\theta} (\varepsilon_{xx} + h\theta) , \dots , \\ \tau_{yz} &= \frac{A}{1+\theta} \varepsilon_{yz} , \dots , \end{aligned} \right.$$

che più si avvicinano a quelle della teoria ordinaria.

5. Un altro caso notevole è il seguente: che il potenziale φ dipenda dalle sole variabili l ed m. Sarà $N = \frac{\partial \varphi}{\partial n} = 0$, quindi:

$$\tau_{xx} = \frac{1}{1+\theta} (L + M\varepsilon_{xx}) , \dots ,$$

$$\tau_{yz} = \frac{1}{1+\theta} M\varepsilon_{yz} , \dots ;$$

(formule che comprendono pure le ultime del § precedente). In questo caso, se per es. $\varepsilon_{yz} = 0$, sarà anche $\tau_{yz} = 0$; e poichè due direzioni ortogonali qualunque possiamo assumerle come assi delle y e delle z, sussisterà, come nella teoria ordinaria, il teorema che se lo scorrimento relativo a due direzioni ortogonali è nullo, è anche nulla la tensione tangenziale relativa a quelle due direzioni.

Le variabili l, m dipendono solo da ξ e θ (§ 2): quindi anche il potenziale φ sarà funzione di ξ e θ. Ed avremo:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \xi} = \frac{\partial \varphi}{\partial l} \frac{\partial l}{\partial \xi} + \frac{\partial \varphi}{\partial m} \frac{\partial m}{\partial \xi} ,$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \theta} = \frac{\partial \varphi}{\partial l} \frac{\partial l}{\partial \xi} + \frac{\partial \varphi}{\partial m} \frac{\partial m}{\partial \theta} .$$

Ma per le formule (12) $\frac{\partial l}{\partial \xi}=0$, $\frac{\partial l}{\partial \theta}=\frac{1}{1+\theta}$, $\frac{\partial m}{\partial \xi}=\frac{1}{2}$, $\frac{\partial m}{\partial \theta}=\frac{1}{2(1+\theta)}$.

Onde, sostituendo L ed M a $\frac{\partial \varphi}{\partial l}$ e $\frac{\partial \varphi}{\partial m}$:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \xi}=-\frac{1}{2}\mathrm{M}\,,\quad \frac{\partial \varphi}{\partial \theta}=\frac{1}{1+\theta}\left(\mathrm{L}+\frac{1}{2}\mathrm{M}\right);$$

da cui si ricava:

$$\mathrm{L}=\frac{\partial \varphi}{\partial \xi}+(1+\theta)\frac{\partial \varphi}{\partial \theta}\,,\quad \mathrm{M}=-2\frac{\partial \varphi}{\partial \xi}\,.$$

Se, in particolare,

$$\varphi=\int_0^\xi f(\xi)\,d\xi+\int_0^\theta \frac{1}{1+\theta}g(\theta)\,d\theta\,,$$

sarà

$$\mathrm{L}=f(\xi)+g(\theta)\,,\quad \mathrm{M}=-2f(\xi)\,,$$

ove f e g possono rappresentare funzioni arbitrarie, salvo la condizione, su cui qui non mi fermo, che il potenziale resulti positivo.

Se, finalmente, $f=-\frac{\mathrm{A}}{2}$, $g=\frac{\mathrm{A}}{2}(1+2h)\theta$, A ed h essendo due costanti, sarà $\mathrm{L}=\mathrm{A}h\theta$, $\mathrm{M}=\mathrm{A}$; e si ritrovano le formule (18).

Fisica. — *Su la diffusione del potenziale elettrostatico nell'aria* [1]. Nota del Corrispondente A. Garbasso e di G. Vacca.

1) In una Nota, pubblicata in questi Rendiconti [2], abbiamo richiamato l'attenzione sopra una vecchia esperienza di Bennet e di Volta. L'elettricità *dispersa* per una punta, o con qualunque altro artificio, nell'aria di una stanza, si studiava per mezzo di un elettroscopio munito di fiamma.

Noi facevamo vedere che se la punta e la fiamma sono separate da un intervallo considerevole (10 o 15 metri, per esempio) il massimo del potenziale arriva all'elettroscopio qualche minuto dopo che la macchina ha finito di agire.

Già allora cercavamo di formarci un'idea del processo ammettendo la formazione di particelle elettrizzate, di *ioni*, i quali diffonderebbero nell'aria con una velocità assai grande.

Abbiamo istituito una serie di esperienze, che ci permettono di confermare l'ipotesi della diffusione e rivelano ad un tempo alcuni fatti nuovi.

2) Volendo studiare il fenomeno sotto forma semplice, e atta alle indagini quantitative, è opportuno disporre le cose in guisa da far dipendere il processo da una sola coordinata cartesiana. Bisogna, in altri termini, che le

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica della R. Università di Genova.

[2] Rend. R. Acc. dei Lincei (5), XX, [2], 1911, pag. 239.

particelle elettrizzate nascano uniformemente sopra un piano, invece che in un punto unico, come avveniva nelle nostre prime esperienze.

Si è dunque pensato di costruire un grande telaio di legno, di 5 metri per 5 metri e mezzo. Il telaio era rinforzato da due traverse parallele ai lati più corti, per modo che la sua area risultava divisa in tre rettangoli uguali.

Sui lati e su le traverse, ad intervalli regolari, abbiamo distribuito 50 punte (grossi chiodi di ferro) normali al piano del telaio, rivolte tutte dalla stessa parte, e collegate insieme con fili di rame sottili.

Il grande telaio fu sospeso, per mezzo di funi e attacchi isolanti, nell'Aula Magna dell'Università di Genova [1], e mantenuto parallelo alle pareti minori a 5 metri da una di esse. Il lato lungo del detto telaio riusciva orizzontale, ad un metro circa dal suolo; e le punte erano rivolte verso il centro della sala.

Si aveva così un *piano* che, posto in comunicazione con una macchina elettrica, avrebbe dovuto emettere su tutta la sua superficie un gran numero di particelle elettrizzate.

La macchina (una Whimshurst a quattro dischi, chiusa nella sua custodia di vetro) fu collocata fra il telaio e la parete più vicina.

Il potenziale si studiava, al solito, per mezzo di una candela accesa. Questa era portata da una specie di lampada, costruita con un piatto di ebanite e quattro funicelle. Alla lampada, con una disposizione facile ad imaginare, potevano darsi due spostamenti, uno verticale e uno orizzonale, per modo da farle occupare un punto qualunque del piano mediano verticale, parallelo alle pareti maggiori dell'Aula.

Un filo di rame isolato collegava la fiamma della candela con il bottone dell'istrumento di misura [2]. Era questo un elettrometro del tipo Braun, graduato in Volta, e si teneva, fisso, sopra un trepiede di legno, in mezzo alla stanza, a 10 metri dal telaio [3].

La fiamma è posta sempre a 3 metri e mezzo dal suolo, su la perpendicolare dunque condotta al piano del telaio, nel punto d'incontro delle sue diagonali.

Se si parlerà di osservazioni fatte, poniamo, a 10 o a 15 metri dal telaio, si intenderà che questa o quella fosse l'*ascissa* della fiamma (e non dell'elettrometro).

3) Facendo agire la macchina e collegando uno dei suoi conduttori con la terra, e l'altro col telaio, e tenendo accesa la candela, unita all'elettro-

[1] L'Aula Magna dell'Università di Genova è una bellissima sala, lunga 24 metri, larga 12 e alta 15.

[2] Il filo non scende direttamente dalla lampada all'elettrometro, ma si avvolge prima sopra una taglia a 6 puleggie, portata dalla lampada.

Si può impiegare così un filo assai lungo, che permette un grande spostamento orizzontale della lampada, senza che il filo stesso arrivi al suolo quando la lampada è prossima all'elettrometro.

[3] L'involucro esterno dell'elettrometro è sempre a terra.

metro nel modo che s'è detto di sopra, si hanno subito indizî di un potenziale elevato; ma si tratta di un effetto a *distanza*.

Conviene eliminarlo; e per questo abbiamo adottato il partito di mettere a terra l'elettrometro mentre la macchina agisce. Appena l'azione è terminata, si pone a terra il telaio ([1]), e si isola invece l'elettrometro.

L'ordine di un'esperienza è dunque il seguente:

a) si accende la candela e si porta la lampada nella posizione opportuna;

b) si mette a terra l'elettrometro, e con esso la fiamma;

c) si mette a terra un polo della macchina e si collega l'altro (il *secondo*) col grande telaio;

d) si fa agire la macchina;

e) si mette a terra il telaio, e con esso il secondo polo della macchina;

f) si isola l'elettrometro;

g) si leggono le indicazioni di quest'ultimo con un cannocchiale, posto lateralmente a 3 metri e mezzo di distanza.

4) La Tabella I contiene i dettagli di un'esperienza. In essa X è l'ascissa della fiamma, contata a partire dal telaio; θ è l'intervallo per il quale la macchina ha agito; t è il tempo contato dall'istante in cui la macchina ha cessato di agire, e aumentato di $\theta/2$; V è il potenziale della fiamma, come viene fornito dall'elettrometro di Braun.

Tabella I.

(25 ottobre 1910; tempo bello).

Punta positiva.

$X = 10$ m. $\theta = 30''$.

t	V	t	V
0′ 55″	600	6′ 35″	480
1 15	710*	55	450
35	650	7 15	360
55	600	35	330
2 15	530	55	320
35	400	8 15	300
55	250	35	240
3 15	150	55	240
35	100	9 15	240
55	80	35	240
4 15	90	55	230
35	130	10 15	270
55	170	35	300***
5 15	250	55	270
35	340	11 15	250
55	450	35	240
6 15	490**	55	230

La curva che esprime l'andamento del potenziale ha dunque 3 massimi.

([1]) E il conduttore della macchina che gli è unito.

5) La Tabella I riproduce il fenomeno nella sua forma tipica. Ma il processo dipende da varie circostanze e in particolare dalle condizioni igrometriche dell'ambiente.

Se il tempo è nuvolo, il terzo massimo manca, il secondo è meno spiccato e può anche ritardare.

6) Se anche il tempo è sereno, la prima e spesso la seconda esperienza di ogni mattina presentano i caratteri corrispondenti al tempo nuvolo. A volte, anzi, anche il secondo massimo scompare.

7) Se la punta si fa negativa, invece che positiva, si trovano qualitativamente e quantitativamente i medesimi risultati. Ma può comparire anche un quarto massimo.

8) Volendo confrontare questi risultati con quelli che seguono dall'ipotesi della diffusione, si osserverà che le condizioni del problema sono precisamente quelle ammesse nella Nota di uno di noi *Sopra un particolare fenomeno di diffusione* (1).

« La concentrazione c della sostanza che diffonde è nulla da principio in « tutto lo spazio; al tempo $t = -\theta/2$ essa prende sopra un piano ($x = 0$) « il valore K, e lo conserva fino all'istante $t = +\theta/2$, per ridursi poi di « nuovo e rimanere durevolmente allo zero ».

L'andamento, che dovrebbe corrispondere all'esperienza del paragrafo quarto, sarebbe dunque quello della fig. 2 nella Nota citata. E i caratteri delle due linee, della teorica e della sperimentale, sembrano dunque molto diversi.

La teorica presenta *un* solo massimo, la sperimentale (2) ne presenta *tre*.

Ma quando si volesse ad ogni modo mantenere la prima ipotesi, si potrebbe pensare di essere in presenza di diverse *sostanze*, le quali diffonderebbero, una indipendentemente dall'altra. Ciascun massimo sarebbe caratteristico di una sostanza particolare.

Che un simile modo di vedere non sia assurdo, si riconosce ripetendo le esperienze per diversi valori della X.

Indicando con T il tempo del massimo, che corrisponde all'ascissa X, viene infatti (3):

$$T = \frac{X^2}{6k^2}$$

« Per due diverse ascisse i tempi dei massimi di ugual ordine stanno « fra loro come i quadrati delle ascisse ».

(1) Rend. R. Acc. dei Lincei (5), XX, [1], 1911, pag. 197.

(2) Si confronti la Tabella I.

(3) Nota citata formola (5′).

9) Trattandosi di esperienze soggette a molte cause di errore non è il caso di paragonare i resultati a coppie; ma converrà invece di prendere, per le due ascisse che serviranno al confronto, le medie dedotte da un gran numero di determinazioni.

Servono all'uopo le Tabelle II e III.

TABELLA II.

X = 10.

Data	Segno della punta	θ	T_1	T_2	T_3	T_4
27.9.10	+	30″	1′ 15″	?	9′ 5″	
10.10.10	—	30	1 15	5′ 5″	9 55	
Id.	+	30	1 15	6 35	12 25	
15.10.10	+	30	1 25	4 25	11 25	
Id.	—	30	55	4 55	?	15 15″
Id.	+	30	1 25	?	11 25	
17.10.10	+	30	1 25	6 35	12 25	
20 10.10	+	90	1 45	6 5	13 5	
25.10.10	—	30	1 35	5 30	11 10	15 0″
Id.	+	30	1 15	6 15	10 35	
	Medie . . .		1 21	5 41	11 17	15 7

TABELLA III.

X = 14.

Data	Segno della punta	θ	T_1	T_2	T_3
27.9.10	?	30″	1′ 55″	10′ 55″	?
Id.	?	30	2 15	9 15	20 55
20.10.10	—	90	2 0	10 45	20 40
22.10.10	+	60	1 45	10 15	?
25.10.10	+	60	2 30	11 50	20 20
Id.	+	30	1 25	9 15	20 45
Id.	+	60	2 50	11 0	?
27.10.10	+	60	2 10	11 50	?
	Medie . . .		2 6	10 34	20 40

Raccogliendo si ottiene:

X	T_1	T_2	T_3	T_4
10	1′ 21″	5′ 41″	11′ 17″	15′ 7″
14	2 6	10 34	20 40	. .

e dunque i numeri della seconda orizzontale sono tutti prossimi al doppio di quelli che loro corrispondono nella prima, ma tutti un po' minori del doppio. Lo scostamento dal rapporto teorico è assai sensibile per il primo massimo (1,56), meno per il secondo (1,86) e per il terzo (1,83).

È ragionevole del resto che le cose vadano appunto così; perchè la formola che si vorrebbe verificare è dedotta nell'ipotesi che le T siano grandi rispetto alle θ.

10) In un altro modo si può confrontare l'esperienza con la teoria: studiando la distribuzione del potenziale nella sala ad un dato istante.

Il primo pensiero nostro fu quello di far scorrere la lampada orizzontalmente, mantenendola sempre alla medesima altezza. Ma abbiamo dovuto rinunciare subito a questo ordine di ricerche, perchè ci siamo accorti che i movimenti della candela, con la fiamma accesa, perturbavano il flusso degli ioni.

Si cercò allora di arrivare allo scopo per una via indiretta. Per ogni valore del tempo vi è, secondo la teoria, un valore della x, al quale corrisponde il potenziale massimo; un istante prima quella x appartiene ancora al ramo discendente della curva che esprime la distribuzione della concentrazione, un istante dopo appartiene invece al ramo di salita. Mentre l'istante del massimo spaziale corrisponde all'annullarsi della derivata del potenziale rispetto alla x.

Abbiamo costruito dunque una lampada con due candele, ad un metro una dall'altra. Il punto di mezzo del segmento che congiunge le due fiamme è quello in cui si determina il valore della derivata; le candele sono, naturalmente, allineate su la normale al telaio, alla solita altezza di 3 metri e mezzo dal suolo.

Da ciascuna fiamma scende un filo di rame, fino ad un commutatore ad altalena, che si fa agire a distanza, con una funicella; e il commutatore è posto in comunicazione con l'elettrometro. Si può così, alternativamente, leggere il potenziale di ciascuna fiamma.

Perchè il processo fosse più semplice, abbiamo eseguito l'esperienza in una giornata di cattivo tempo; eliminando dunque le varie *onde*, all'infuori delle prime due.

Si trovò in realtà che la *derivata*, negativa da principio, si annulla, diventa positiva, si annulla, ridiviene negativa, si annulla, e torna da ultimo ad essere positiva.

Il primo e il terzo zero (corrispondenti ai massimi della distribuzione) si presentarono, quando le fiamme erano alle ascisse 9,5 e 10,5 rispettivamente, nei tempi

$$\tau_1 = 4' \, 5'' \quad \text{e} \quad \tau_2 = 16' \, 30'' \ [1].$$

[1] Questi numeri esprimono le medie di *tre* esperienze.

Secondo la teoria dovrebbe essere:

$$\tau = 3\,T \text{ (1)};$$

mentre, per la Tabella II, viene

$$3\,T_1 = 4'\,3'' = 0{,}99\,\tau_1\,,$$
$$3\,T_2 = 17'\,5' = 1{,}03\,\tau_2\,;$$

la verifica è anche migliore che non si potrebbe sperare (2).

11) Ad ogni modo, sembra lecito concludere che dobbiamo essere appunto in presenza di un fenomeno di diffusione.

Sarebbe un fenomeno bensì molto più complesso di quello che la teoria contempla nella Nota più volte citata.

Per fissare le idee, si può supporre che in vicinanza del telaio si formino degli aggruppamenti, tutti ugualmente carichi, ma di masse diverse.

Arriverebbe prima alla fiamma l'onda delle molecole semplici, poi quella delle molecole accoppiate, e così di seguito (3). Il fenomeno ha probabilmente una qualche analogia con quelli osservati pochi mesi or sono da Sir J. J. Thomson, nei tubi a vuoto (4).

Chimica-fisica. — *Ricerche chimico-fisiche sui liquidi animali.* Nota VII. *Sulla reazione chimica della bile* (5). Nota del dott. G. Quagliariello, presentata dal Corrisp. F. Bottazzi.

Sulla reazione chimica della bile indagata col metodo titrimetrico esistono numerose ricerche. A prescindere che i risultati di tali ricerche sono tutt'altro che concordi, esse si riferiscono alla reazione potenziale: circa la reazione attuale non esiste in letteratura che un dato del Foà (6) il quale

(1) Nota citata, formola (8).

(2) E forse è così buona solo in apparenza; perchè in un giorno nuvolo T_1 e T_2 dovevano essere un po' più grandi dei valori medii.

(3) La presenza di due gas nell'aria non dovrebbe avere altra conseguenza che di rendere i massimi meno spiccati. I pesi molecolari dell'ossigeno e dell'azoto sono infatti molto vicini.

(4) Le esperienze descritte in questa Nota furono eseguite nell'autunno dell'anno passato. Non le abbiamo pubblicate subito perchè era nostro proposito di estendere e completare la ricerca; mentre le condizioni dell'Istituto di Fisica dell'Università di Genova ci permettono di lavorare solamente in tempo di vacanza. Abbiamo ripreso infatti il lavoro nei mesi scorsi; ma tutti i tentativi di studiare il movimento degli ioni in tubi di vetro o di cartone sono riusciti vani.

Il prof. M. Razeto ci aiutò con molto zelo in tutta la ricerca, e siamo lieti di esprimergli la nostra riconoscenza.

(5) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

(6) C. Foà, *La reazione dei liquidi dell'organismo determinata col metodo elettrometrico.* Arch. di Fisiologia, III, 369, 1906.

misurò la forza elettromotrice della bile di cane contro un elettrodo a calomelano, dato che ha per altro un valore solo approssimato, non essendo all'autore riuscito di eliminare il potenziale di diffusione.

Ho perciò creduto utile di fare delle ricerche in proposito col metodo elettrometrico, eliminando il potenziale di diffusione fra la bile e la mia soluzione campione (HCl 0.01 n) con KCl secondo il metodo di Bjerrum.

I particolari della tecnica da me seguita sono descritti in una mia Nota precedente ([1]).

La bile di cui mi son servito in queste mie ricerche fu sempre raccolta dalla cistifellea.

Numero	Data	T° C	Animale	F. E. M. Volta	$C_H \times 10^7$	$C_{OH} \times 10^7$	$\frac{C_{OH}}{C_H}$
1	1911 4/3	14°	Cane	0.296	0.657	0.623	0.95
2	» 14/3	13°	»	0.296	0.657	0.608	0 93
3	» 21/3	15°	»	0.297	0.626	0.734	1.17
4	» 25/3	15°,8	»	0.337	0.129	3.850	29
5	» 30/3	17°	»	0.292	0.831	0.677	0.81
6	» 6/4	15°.8	»	0.309	0.391	1 28	3.2
7	» »	15°,8	»	0.301	0.547	0.727	1.3
8	» 16/5	22°	»	0.274	2.09	0.430	0.2
	» 4/4	16°	Coniglio	0.310	0.385	1.29	3.3
	» 27/4	18°	Tacchino	0.293	0.843	0.723	0.85
1	» 12/5	21°	Bue	0.328	0.230	3.48	15
2	» 18/5	21°	»	0.335	0.173	4.61	26
1	» 12/5	20°,5	Pecora	0.254	3.04	0.264	0.087
2	» 18/5	21°	»	0.271	2.22	0.360	0.16

Dai dati riferiti risulta che su 8 esami di bile di cane almeno in 5 casi la bile mostrò una reazione neutra. Infatti nelle esperienze 1, 2, 3, 5 e 7 la differenza fra la concentrazione degl'ioni H' e OH' è così piccola, che tenuto conto dell'errore sperimentale non si può assolutamente affermare esistere una reazione alcalina o acida. Nell'esperienza 6ª e specie nella 4ª invece

([1]) Questi Rendiconti, pag. 107.

la bile mostrò una debolissima ma decisa reazione alcalina. Per contro una reazione acida si riscontrò nella esperienza 8ª.

Per la bile di tacchino la reazione può esser ritenuta neutra.

La bile di bue e di coniglio ha una debole reazione alcalina. Quella di pecora è decisamente acida.

Ma per tutti questi animali i campioni esaminati furono troppo pochi per concludere, specie dopo i risultati ottenuti con la bile di cane, che in alcuni la bile abbia reazione acida, in altri alcalina.

Le ricerche sulla bile di cane mostrano infatti come questo liquido sia nella maggior parte dei casi neutro, ma come, sempre allontanandosi pochissimo dalla neutralità, possa assumere reazione acida o basica.

Probabilmente la reazione della bile, come quella d'ogni altro liquido d'escrezione, varia colle condizioni dell'animale, soprattutto colla sua alimentazione. Uno studio da questo punto di vista, raccogliendo la bile da una fistola permanente, sarebbe senza dubbio interessante. I dati da me ottenuti spiegano perfettamente i risultati poco concordi ottenuti col metodo titrimetrico.

Così, per esempio, A. Jolles [1] servendosi della fenolftaleina come indicatore, affermò che la bile dei varî animali da lui esaminati (uomo, cane, bue, coniglio ecc.) ha reazione acida, ed espresse questa acidità coi milligrammi di base da aggiungersi alla bile perchè la fenolftaleina si colorasse.

Ma in realtà le ricerche di Jolles mostrano soltanto che la concentrazione degli $H^{\cdot}$ nella bile supera certamente i gr. eq. 5×10^{-9} per litro, il che risulta anche dai miei dati. Ma ciò non toglie che la sua reazione possa essere neutra o magari alcalina.

E alcalina è stata più recentemente trovata per l'uomo da Brand [2] il quale si servì della laccamuffa come indicatore, d'un indicatore cioè che è capace già di svelare una alcalinità molto minore di quanto non possa la fenoftaleina.

Inoltre queste oscillazioni nella rezione della bile sono interessanti anche per l'influenza che la bile esercita sui processi digestivi.

Probabilmente la discordanza fra i risultati dei varî autori, circa l'influenza della bile sulla digestione pancreatica ecc., dipendono appunto dalla diversa reazione della bile adoperata, conoscendosi bene l'enorme influenza che sui processi di digestione esercita la reazione dell'ambiente in cui essi si compiono.

[1] A. Jolles, *Beiträge zur Kenntniss der Galle und über eine quantitative Methode zur Bestimmung des Bilirubins in des menschlichen und tierischen Galle.* Plüg. Arch., LVII, 1, 1894.

[2] J. Brand, *Beitrag zur Kenntniss der menschlichen Galle.* Pflüg. Arch. XC, 491, 1902.

Su ciò richiamò già l'attenzione il Chittenden [1] il quale mostrò inoltre come il potere di fissare acidi o basi della bile varia da animale a animale.

Anche io ho fatto delle ricerche in proposito colla tecnica già descritta a proposito della linfa, e da esse risulta che la quantità di base o di acido richiesto dalla bile, per passare dalla reazione $C_H = 1 \times 10^{-9}$ a l'altra $C_H = 2 \times 10^{-4}$ espressa in gr. eq. per litro, varia da un minimo di 0,05 ad un massimo di 0,12. Come si vede, il potere neutralizzatore della bile, pure essendo minore di quello del siero di sangue e della linfa (il che dipende probabilmente dalla scarsezza nella bile di sostanze proteiche) è cospicuo, e le sue oscillazioni sono notevoli.

Così che io credo che per uno studio definitivo dell'azione della bile sui processi digestivi si dovrebbe tener conto non solo della reazione della bile, ma anche del suo potere di fissare acidi o basi, o della modificazione che la bile induce nella reazione dell'ambiente in cui la digestione avviene.

Ho calcolato infine dai dati titrimetrici, analogamente a quanto ho fatto per il siero di sangue e per la linfa, la costante di dissociazione della bile considerata come base o come acido unico.

Riporto nella tabella seguente i valori riferentisi a tre campioni di bile, uno acido, uno alcalino e un terzo approssimativamente neutro.

Acidità	Alcalinità	$\frac{\text{Alcalinità}}{\text{Acidità}}$	Potere neutralizzatore	$C_H \times 10^7$	$C_{HO} \times 10^7$	$\frac{C_{HO}}{C_H}$	K acido	K basico
0.025	0.08	3.2	0.105	2.090	0.430	0.2	1.75×10^{-12}	2.3×10^{-14}
0.015	0.11	7	0.125	0.230	3.48	15	3.5×10^{-14}	1.1×10^{-14}
0.037	0.05	1.3	0.087	0.843	0.723	0.85	1.9×10^{-13}	10×10^{-14}

Come si vede la forza acida e basica della bile oscilla entro limiti molto ampî, senza confronti più ampî che non per il siero di sangue o di linfa. Ciò dimostra che la composizione chimica della bile varia da animale a animale, e probabilmente nello stesso animale in varî momenti.

Se queste variazioni nei costituenti acidi e basici della bile rappresentino un meccanismo di regolazione della reazione dei liquidi interni dell'organismo, o piuttosto un effetto della natura chimica delle sostanze alimentari, è questione che si ricollega a quella più importante, se o in quanto la bile sia da considerarsi come un liquido di escrezione o di secrezione.

[1] H. Chittenden and A. Albro, *The influence of bile and bile salts on pancreatic proteolysis.* Amer. Journ. of Physiol., I, 307, 1898.

Meccanica. — *Sopra le deformazioni finite. Le equazioni del De Saint-Venant.* Nota di UMBERTO CRUDELI, presentata dal Corrispondente ALMANSI.

Siano (rispetto ad una terna cartesiana ortogonale) x_0, y_0, z_0 le coordinate relative allo spazio occupato dal corpo deformabile nel suo stato naturale, ed x, y, z quelle corrispondenti nello stato di deformazione. E siano $u_0(x_0, y_0, z_0)$, $v_0(x_0, y_0, z_0)$, $w_0(x_0, y_0, z_0)$ le componenti di spostamento considerate come funzioni delle x_0, y_0, z_0 ed $u(x, y, z)$, $v(x, y, z)$, $w(x, y, z)$ le componenti stesse considerate come funzioni delle x, y, z. Se nella forma

$$(1) \qquad dx_0^2 + dy_0^2 + dz_0^2$$

poniamo $x_0 + u_0$, $y_0 + v_0$, $z_0 + w_0$ rispettivamente al posto di x_0, y_0, z_0 si ottiene

$$(2) \qquad (1 + 2\varepsilon_{x_0x_0})\, dx_0^2 + \cdots + 4\varepsilon_{x_0y_0}\, dx_0\, dy_0 + \cdots$$

per modo che vengono così poste in luce le caratteristiche della deformazione considerate dal Cauchy

$$\begin{cases} \varepsilon_{x_0x_0} = \dfrac{\partial u_0}{\partial x_0} + \dfrac{1}{2}\left\{\left(\dfrac{\partial u_0}{\partial x_0}\right)^2 + \left(\dfrac{\partial v_0}{\partial x_0}\right)^2 + \left(\dfrac{\partial w_0}{\partial x_0}\right)^2\right\} \\ \varepsilon_{y_0y_0} = \dfrac{\partial v_0}{\partial y_0} + \dfrac{1}{2}\left\{\left(\dfrac{\partial u_0}{\partial y_0}\right)^2 + \left(\dfrac{\partial v_0}{\partial y_0}\right)^2 + \left(\dfrac{\partial w_0}{\partial y_0}\right)^2\right\} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ \varepsilon_{x_0y_0} = \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\partial v_0}{\partial x_0} + \dfrac{\partial u_0}{\partial y_0}\right) + \dfrac{1}{2}\left\{\dfrac{\partial u_0}{\partial x_0}\dfrac{\partial u_0}{\partial y_0} + \dfrac{\partial v_0}{\partial x_0}\dfrac{\partial v_0}{\partial y_0} + \dfrac{\partial w_0}{\partial x_0}\dfrac{\partial w_0}{\partial y_0}\right\} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \end{cases}$$

E se, considerando la forma

$$(3) \qquad dx^2 + dy^2 + dz^2,$$

poniamo $x - u$, $y - v$, $z - w$ rispettivamente al posto di x, y, z avremo

$$(4) \qquad (1 - 2\varepsilon_{xx})\, dx^2 + \cdots - 4\varepsilon_{xy}\, dx\, dy - \cdots$$

dove

$$\begin{cases} \varepsilon_{xx} = \dfrac{\partial u}{\partial x} - \dfrac{1}{2}\left\{\left(\dfrac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\dfrac{\partial v}{\partial x}\right)^2 + \left(\dfrac{\partial w}{\partial x}\right)^2\right\} \\ \varepsilon_{yy} = \dfrac{\partial v}{\partial y} - \dfrac{1}{2}\left\{\left(\dfrac{\partial u}{\partial y}\right)^2 + \left(\dfrac{\partial v}{\partial y}\right)^2 + \left(\dfrac{\partial w}{\partial y}\right)^2\right\} \\ \cdots\cdots\cdots \\ \varepsilon_{xy} = \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\partial v}{\partial x} + \dfrac{\partial u}{\partial y}\right) - \dfrac{1}{2}\left\{\dfrac{\partial u}{\partial x}\dfrac{\partial u}{\partial y} + \dfrac{\partial v}{\partial x}\dfrac{\partial v}{\partial y} + \dfrac{\partial w}{\partial x}\dfrac{\partial w}{\partial y}\right\} \\ \cdots\cdots\cdots \end{cases}$$

che sono le caratteristiche della deformazione considerate dal prof. Almansi [1].

Le relazioni del De Saint-Venant consistono, come è noto, in un sistema di equazioni alle derivate parziali. cui è necessario e sufficiente che soddisfino le funzioni atte a rappresentare le caratteristiche di deformazione. La ricerca delle relazioni in discorso per le deformazioni finite fu fatta dal sig. Manville [2] e alle relazioni stesse fu poi data una forma notevolmente elegante dal prof. Marcolongo [3]. I metodi seguiti sono tuttavia artificiosi. Anzi non vi è bisogno di escogitare procedimenti *sui generis*, giacchè quelle equazioni possono ottenersi come semplice caso particolare nella teoria delle forme differenziali quadratiche equivalenti. Teoria che permette pure di dare a quelle equazioni una forma semplice ed elegante.

Infatti, intendendo, per fissare le idee, che vengano assegnate le funzioni $\varepsilon_{xx}, \ldots, \varepsilon_{xy}, \ldots$, *condizione necessaria e sufficiente affinchè esse siano caratteristiche di deformazione è che le funzioni stesse soddisfino alle equazioni che si ottengono eguagliando a zero i simboli Riemanniani relativi alla forma* (4).

La condizione è necessaria, giacchè, qualora esista una deformazione, che ammetta quelle caratteristiche, esisteranno tre funzioni $\varphi_1(x, y, z)$, $\varphi_2(x, y, z)$, $\varphi_3(x, y, z)$ che, sostituite nella (1) al posto rispettivamente di x_0, y_0, z_0, tradurranno la (1) nella (4); in altre parole le forme (1) e (4) saranno allora equivalenti. Ma i simboli Riemanniani relativi alla (1) sono ovunque nulli, giacchè la (1) è una forma a coefficienti costanti; dunque saranno allora ovunque nulli anche i simboli Riemanniani relativi alla (4) (vedasi Bianchi, *Geom. diff.*, vol. I, pag. 72, formula III).

La condizione è sufficiente, giacchè, qualora le $\varepsilon_{xx}, \ldots, \varepsilon_{xy}, \ldots$, vengano assegnate in modo che i simboli Riemanniani della (4) risultino ovunque nulli, le due forme (1) e (4) saranno entrambe a curvatura nulla. E, poichè due forme differenziali quadratiche aventi la medesima curvatura costante

[1] Rend. R. Acc. dei Lincei, 1° sem. 1911, pag. 708.

[2] Mémoires de la Société des Sciences Phys. et Nat. de Bordeaux, 1904.

[3] Rend. del Circ. Mat. di Palermo, 1905, tomo XIX.

(nel nostro caso nulla) sono equivalenti (Bianchi, loc. cit., pag. 75) potremo allora (per la definizione di equivalenza) trovare tre funzioni $\varphi_1(x, y, z)$, $\varphi_2(x, y, z)$, $\varphi_3(x, y, z)$ tali che, ponendo $x_0 = \varphi_1(x, y, z)$, $y_0 = \varphi_2(x, y, z)$, $z_0 = \varphi_3(x, y, z)$, la forma (1) si traduca nella (4). E allora, scrivendo $\varphi_1 = x - u$, $\varphi_2 = y - v$, $\varphi_3 = z - w$, potremo intendere, evidentemente, che le u, v, w siano componenti di spostamento in una deformazione, che avrà le assegnate caratteristiche.

Le equazioni del De Saint-Venant si otterranno, dunque, immediatamente, eguagliando a zero i suddetti simboli Riemanniani (i quali nel nostro caso sono in numero di 6 distinti). Avremo, così (in virtù della espressione dei simboli stessi, che viene data a pag. 73 del citato volume del Bianchi) le equazioni cercate

$$\left\{\begin{aligned} (12, 12) &= \frac{\partial^2 \varepsilon_{xx}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varepsilon_{yy}}{\partial x^2} - 2\frac{\partial^2 \varepsilon_{xy}}{\partial x \, \partial y} + \\ &\quad + \sum_{l,m} A_{l,m} \left\{ \begin{bmatrix} 1\,2 \\ m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1\,2 \\ l \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 1\,1 \\ m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2\,2 \\ l \end{bmatrix} \right\} = 0 \\ (12, 13) &= \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \varepsilon_{yz}}{\partial x} - \frac{\partial \varepsilon_{zx}}{\partial y} - \frac{\partial \varepsilon_{xy}}{\partial z}\right) + \frac{\partial^2 \varepsilon_{xx}}{\partial y \, \partial z} + \\ &\quad + \sum_{l,m} A_{l,m} \left\{ \begin{bmatrix} 1\,3 \\ m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1\,2 \\ l \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 1\,1 \\ m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 3\,2 \\ l \end{bmatrix} \right\} = 0 \\ &\text{e le analoghe,} \qquad (l, m = 1, 2, 3) \end{aligned}\right.$$

dove $A_{l,m}$ rappresenta il complemento algebrico di $a_{l,m}$ nel discriminante relativo alla forma (4) e

$$\begin{bmatrix} r\,h \\ m \end{bmatrix} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial a_{rm}}{\partial x_h} + \frac{\partial a_{hm}}{\partial x_r} - \frac{\partial a_{rh}}{\partial x_m}\right)$$
$$(r, h = 1, 2, 3)$$

avendo posto

$$x = x_1 \quad , \quad y = y_1 \quad , \quad z = z_1$$
$$1 - 2\varepsilon_{xx} = a_{11} \quad , \quad 1 - 2\varepsilon_{yy} = a_{22} \quad , \quad 1 - 2\varepsilon_{zz} = a_{33}$$
$$-2\varepsilon_{xy} = -2\varepsilon_{yx} = a_{12} = a_{21} \quad , \quad -2\varepsilon_{xz} = -2\varepsilon_{zx} = a_{13} = a_{31} \, ,$$
$$-2\varepsilon_{yz} = -2\varepsilon_{zy} = a_{23} = a_{32} \, .$$

Chimica. — *Basicità degli acidi organici contenenti ossidrili alcoolici* (¹). Nota di G. CALCAGNI e L. BERNARDINI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Si espongono in questa Nota i risultati sperimentali e le conclusioni sulla basicità degli alcool-acidi.

TABELLA V.

Conducibilità specifiche. Acido malico + NH_3.

Numero	Molecole di base per una di acido	$v=1$	2	4	8	16
1	0	0,5574	0,3802	0,2490	0,1577	0,09548
2	0,2778	0,4684	0,3129	0,2063	0,1315	0,08050
3	0,5555	0,5256	0,3148	0,1912	0,1176	0,07075
4	0,8333	0,6630	0,3632	0,2020	0,1163	0,06789
5	1,0	0,7634	0,4091	0,2200	0,1217	0,06906
6	1,111	0,8420	0,4489	0,2381	0,1298	0,07265
7	1,667	1,316	0,6901	0,3563	0,1861	0,09699
8	2,0	1,614	0,8451	0,4205	0,2218	0,1153
9	2,222	1,719	0,8958	0,4655	0,2412	0,1259
10	2,778	1,741	0,9062	0,4768	0,2486	0,1339
11	3,0	1,734	0,9062	0,4749	0,2507	0,1321
12	3,411	1,732	0,9062	0,4749	0,2497	0,1308
13	3,889	1,739	0,9164	0,4826	0,2551	0,1352
14	5,000	1,739	0,9147	0,4829	0,2572	0,1371

Molecole NH_3 per 1 di acido.

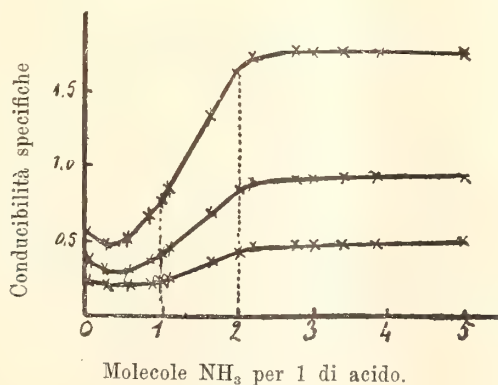



FIG. 5.

(¹) V. Rendiconto precedente, pag. 264.

TABELLA VI.

Conducibilità specifiche. Acido tartarico $+ NH_3$.

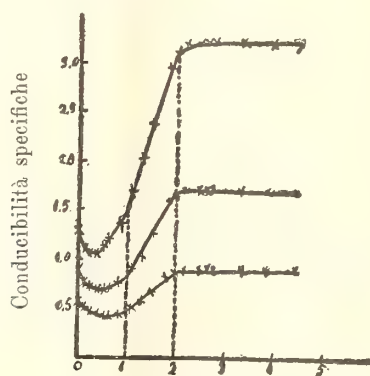
Numero	Molecole di base per una di acido	$v = 1$	2	4	8	16
1	0	1,278	0,8609	0,5646	0,3594	0,2210
2	0,1389	1,128	0,7671	0,5100	0,3288	0,2047
3	0,2778	1,052	0,7102	0,4697	0,3043	0,1902
4	0,4167	1,063	0,6838	0,4421	0,2836	0,1755
5	0,5555	1,123	0,6849	0,4276	0,2685	0,1657
6	0,6667	1,190	0,7017	0,4242	0,2608	0,1575
7	0,8333	1,353	0,7610	0,4383	0,2596	0,1542
8	1,111	1,697	0,9142	0,4952	0,2753	0,1484
9	1,333	2,024	1,077	0,5722	0,3070	0,1680
10	1,556	2,379	1,258	0,6604	0,3465	0,1851
11	1,889	2,937	1,561	0,8188	0,4091	0,2191
12	2,0	3,106	1,650	0,8602	0,4455	0,2301
13	2,222	3,209	1,699	0,8842	0,4659	0,2414
14	2,500	3,209	1,699	0,8950	0,4679	0,2456
15	2,667	3,209	1,705	0,9029	0,4753	0,2492
16	2,778	3,222	1,705	0,8950	0,4640	0,2457
17	3,333	3,202	1,699	0,8961	0,4734	0,2499
18	3,889	3,204	1,705	0,8961	0,4736	0,2480
19	4,444	3,217	1,719	0,9069	0,4791	0,2535

Molecole NH_3 per 1 di acido.

FIG. 6.

TABELLA VII.

Conducibilità specifiche. Acido citrico + NH_3.

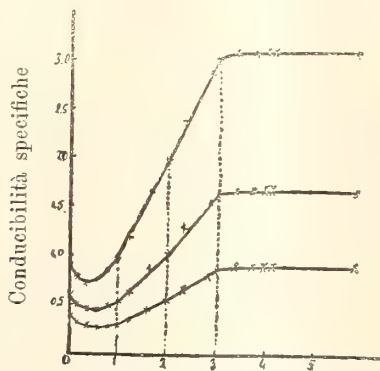
Numero	Molecole di base per una di acido	$v=1$	2	4	8	16
1	0	0,8983	0,6031	0,3895	0,2441	0,1462
2	0,2083	0,7538	0,5088	0,3337	0.2119	0,1280
3	0,4167	0,7173	0,4587	0.2951	0,1850	0,1128
4	0,6250	0,7663	0,4562	0,2751	0,1686	0,1013
5	0,8333	0,8694	0,4829	0,2751	0,1600	0,09420
6	1,0	0,9808	0,5323	0,2905	0,1630	0,09288
7	1,25	1,218	0,6473	0,3426	0,1840	0,1013
8	1,667	1,662	0,8799	0,4574	0,2381	0,1259
9	2,0	1,992	1,069	0,5566	0,2920	0,1523
10	2,333	2,372	1,270	0,6680	0,3462	0,1806
11	2,833	2,876	1,552	0,8215	0,4302	0,2240
12	3,0	3,033	1,641	0,8693	0.4555	0,2371
13	3,411	3,116	1,683	0,8996	0,4741	0,2482
14	3,750	3,109	1,691	0,8996	0,4752	0,2482
15	4,0	3,123	1,698	0,9164	0,4865	0,2540
16	4,167	3,122	1,691	0,9089	0,4846	0,2522
17	5,833	3,135	1,705	0,9185	0,4928	0,2589

Molecole NH_3 per 1 di acido.

FIG. 7.

Dalle esperienze risulta quanto segue:

Tutti gli acidi adoperati si lasciano titolare molto bene con la fenolftaleina e potassa; il contenuto di ogni cm^3 di soluzione coincideva quasi perfettamente con quello calcolato per pesata diretta.

Le curve di neutralizzazione degli acidi presentano tanti gomiti quanti sono i carbossili contenuti nella molecola. Esse passano prima per un minimo per risalire subito dopo rapidamente fino alla completa neutralizzazione. Oltre questo punto tutte le curve corrono quasi parallelamente all'asse delle ascisse, il che sta a dimostrare la scarsezza dei ioni ossidrili nelle soluzioni.

Negli acidi polibasici si osserva che i gomiti di neutralizzazione non sono molto marcati, tranne l'ultimo; ciò evidentemente è dovuto alla poca diversità di dissociazione dei sali bi- e mono-acidi che successivamente si formano.

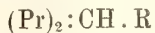
Concludendo gli ossidrili non si manifestano punto sulla curva di neutralizzazione. Questo fatto però non deve far escludere che l'H alcoolico possa comportarsi come l'H di un carbossile, se si pensa che le suddette misure si sono effettuate in soluzioni acquose diluite, condizioni favorevolissime ai fenomeni d'idrolisi. Se si idrolizzano sali formati da acido debole e base forte, e quelli formati da acido forte e base debole, a maggior ragione si idrolizzano i sali risultanti da una base e un acido entrambi debolissimi come è l'ammoniaca e potrebbe essere l'aggruppamento alcoolico.

Quindi i risultati finora ottenuti non sono per nulla decisivi sulla funzione degli OH alcoolici negli ossiacidi, poichè nè escludono la formazione di sale, nè dimostrano che sia avvenuta. Spero di arrivare a conclusioni più precise nelle ulteriori ricerche.

Chimica. — *Azione delle aldeidi sui corpi pirrolici* [1]. Nota di U. Colacicchi, presentata dal Socio G. Ciamician.

L'interessante proprietà che posseggono i pirroli di combinarsi con le aldeidi fu studiata successivamente da varî autori. Dennstedt [2] per primo condensando il pirrolo colla paraldeide ottenne un composto complesso che distillato a secco fornisce etilpirrolo e constatò che anche i chetoni hanno un comportamento del tutto analogo.

Feist [3] impiegò le aldeidi aromatiche ed ottenne composti del tipo:

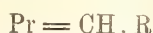
$$(Pr)_2 : CH . R$$

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della Università di Parma, diretto da G. Plancher.

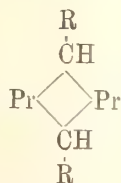
[2] Ber. 18, 3316 (1885); 19, 2189 (1886); 20, 850, 2449 (1887).

[3] Ber., 35, 1647 (1902).

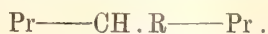
analoghi a quelli che si formano col tiofene [1] e col metilchetolo [2], e giunse a stabilire che la sola condizione, perchè questa reazione sia possibile, è che nel derivato pirrolico uno degli atomi di idrogeno legati al carbonio del nucleo sia libero.

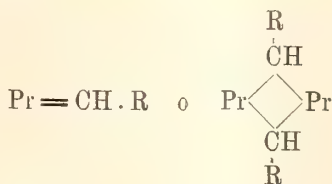
Dall' n-fenilpirrolo e benzaldeide [3] ottenne un derivato risultante da eliminazione di H_2O fra una molecola di aldeide e una di pirrolo

$$Pr = CH.R$$

ma non escluse che questo potesse avere la molecola doppia, nel qual caso era da assegnargli la costituzione di un derivato del diidropirindolo:

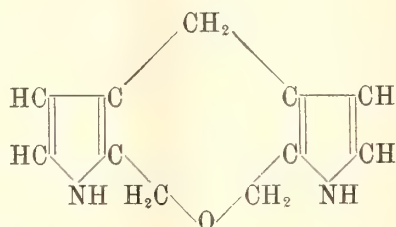
```
      R
      |
      CH
     /  \
Pr<      >Pr
     \  /
      CH
      |
      R
```

Pictet [4], in seguito, dal pirrolo e formaldeide ottenne un corpo amorfo originato da due molecole di pirrolo, più tre di aldeide meno $2.H_2O$, avente la composizione $C_{11}H_{12}N_2O$ e che dava per distillazione α-metilpirrolo [5]. E facendo agire il cloruro di metilene sul pirrolato potassico ottenne l'n-metilendipirrolo [6] il quale scaldato si traspone in C-derivato che per ulteriore distillazione rigenera pirrolo.

Per quanto riguarda la formula di questi derivati resta ancora indeciso se essi abbiano formula semplice o doppia non essendone in alcun caso stato determinato il peso molecolare. Volendo ritenere che spetti formula semplice ai derivati formantisi da una molecola di aldeide per due di corpi pirrolici si può ritenere con Feist [7] probabile la formula di dipirrilmetani

$$Pr —— CH.R —— Pr.$$

Nel caso del fenilpirrolo resta ancora da decidere fra una delle due forme:

```
                          R
                          |
                          CH
                         /  \
Pr = CH.R     o     Pr<      >Pr
                         \  /
                          CH
                          |
                          R
```

(1) Ber., 29, 2205 (1896).
(2) Ann., 242, 372 (1887); Bull., 5 [4], 736 (1909.
(3) Ber., 35, 1655 (1902).
(4) Ber., 40, I, 1166 (1907).
(5) Ber., 40, I, 1168 (1907).
(6) Ber., 40, 1168 (1907).
(7) Ber., 35, 1647 (1902).

Nel prodotto della formaldeide col pirrolo, della composizione $C_{11}H_{12}N_2O$ il quale a differenza degli altri contiene ossigeno, potrebbe darsi che i due nuclei pirrolici fossero fra loro uniti per mezzo degli aggruppamenti $—CH_2—$ e $—CH_2—O—CH_2—$

```
                 CH2
               /     \
HC ===== C           C ===== CH
|        |           |        |
HC       C           C       CH
  \    /   \       /   \    /
   NH     H2C     CH2    NH
             \   /
               O
```

e allora si capirebbe come per distillazione il gruppo $—CH_2—$ si elimini (¹) e invece il $—CH_2—O—CH_2—$ analogamente a quanto avviene per l'etere benzilico (²) dia origine al gruppo $—CH_3$.

Siccome si erano ottenuti i derivati del dipirrilmetano solo con le aldeidi aromatiche ho voluto ottenere gli analoghi con le aldeidi grasse ed ho visto che questo è possibile tuttavolta che si impieghino dei pirroli aventi un solo idrogeno metinico libero. Noto però che si ha la separazione di derivati solidi cristallizzabili solo nel caso in cui nel pirrolo vi siano gruppi negativi; nel mio caso radicali acidi come l'acetile ed il benzoile.

La formazione di derivati del dipirrilmetano non è quindi esclusiva delle aldeidi aromatiche, ma è generale a tutte le aldeidi quando concorrano opportune condizioni per evitare che la reazione si complichi.

In questa Nota per la quale avevo di mira essenzialmente di preparare materiale per le ulteriori ricerche descrivo i derivati della:

Formaldeide col 2-4-dimetil-3-acetil; 2-4-dimetil-5-acetil e 2-4-dimetil-5-benzoilpirrolo;

Paraldeide coi pirroli sopradetti;

Butil-, isobutil- ed eptilaldeide col 2-4-dimetil-5-benzoilpirrolo; rimandando ad altra Nota lo studio dei loro prodotti di decomposizione.

La formazione di questi derivati avviene abbastanza facilmente in tutti i casi in cui i corpi pirrolici impiegati rispondono alla condizione di avere un solo idrogeno metinico libero e un gruppo negativo nella molecola. Col 2-3-5-trimetilpirrolo infatti, che non si trova in queste condizioni, non si separa alcun composto solido, ma si hanno colorazioni rosse più o meno intense secondo le varie condizioni d'esperienza.

Le condensazioni con l'aldeide formica avvengono più rapidamente e si fanno usando la soluzione del commercio al 40 % mescolata con la soluzione alcoolica del derivato pirrolico in presenza di una traccia di acido

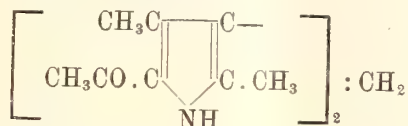
(¹) Ber., 40, 1168 (1907).

(²) Lowe, Ann., 241, pag. 374.

cloridrico. Colle altre aldeidi conviene agire senza solventi, e usando come mezzo di condensazione una piccola quantità di cloruro di zinco, e prolungando il riscaldamento a bagno maria più o meno secondo la grandezza molecolare dell'aldeide impiegata.

Parte sperimentale.

Bis-(2-4-dimetil-5-acetilpirril)metano

$$\left[\begin{array}{c} CH_3C = C- \\ CH_3CO.C \quad C.CH_3 \\ NH \end{array}\right]_2 : CH_2$$

Si forma dopo lieve riscaldamento dei componenti, in soluzione alcoolica già allo stato cristallino. È difficilmente solubile nella maggior parte dei solventi organici. Cristallizzabile dall'alcool assoluto in pagliette o aghetti raggruppati giallognoli fondenti a 272°.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

	Calcolato per $C_{17}H_{22}O_2N_2$	Trovato	
C %	71,33	71,41	—
H	7,69	8,12	—
N	9,79	10,17	9,84

Bis-(2-4-dimetil-3-acetilpirril)metano

$$CH_2:[C_4NH(CH_3)_2COCH_3]_2.$$

Anche questo derivato si ottiene dopo pochi minuti di riscaldamento. È costituito da una polvere giallastra finemente cristallina difficilmente solubile in tutti i solventi organici. Fonde a 268°.

Una determinazione di azoto ha dato il seguente risultato:

	Calcolato per $C_{17}H_{22}O_2N_2$	Trovato
N %	9,79	10,06

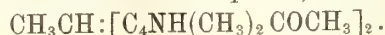
Bis(-2-4-dimetil-5-benzoilpirril)metano

$$CH_2:[C_4NH(CH_3)_2CO\,C_6H_5]_2.$$

Si separa dopo un quarto d'ora di riscaldamento dalla soluzione alcoolica, in bellissimi aghetti duri incolori fondenti a 257-258°.

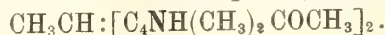
All'analisi ha dato i seguenti risultati:

	Calcolato per $C_{27}H_{26}O_2N_2$	Trovato
C %	79,02	79,23
H	6,34	6,73
N	6,83	6,98

Bis(-2-4-dimetil-5-acetilpirril)metilmetano
$CH_3CH:[C_4NH(CH_3)_2COCH_3]_2$.

Scaldando a bagnomaria quantità equimolecolari dei due componenti in presenza di poco $ZnCl_2$, dopo un'ora circa si ha la completa separazione del nuovo composto che può venire cristallizzato dall'alcool assoluto bollente. Aghetti splendenti giallognoli che fondono a 253°.

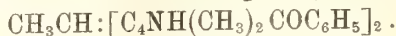
All'analisi ha dato i risultati seguenti:

	Calcolato per $C_{18}H_{24}O_2N_2$	Trovato
C %	72	71,46 - 71,48
H	8	8,09 - 8,07
N	9,34	9,64

Bis(-2-4-dimetil-3-acetilpirril)metilmetano
$CH_3CH:[C_4NH(CH_3)_2COCH_3]_2$.

Si forma come nel caso precedente e si purifica concentrando la sua soluzione alcoolica finchè il prodotto comincia a cristallizzare sulle pareti del recipiente. Bellissime pagliette splendenti leggermente rosee. P. f. 254°.

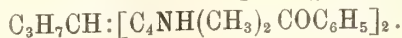
Una determinazione di azoto ha dato:

	Calcolato per $C_{18}H_{24}O_2N_2$	Trovato
N %	9,34	9,51

Bis(-2-4-dimetil-5-benzoilpirril)metilmetano
$CH_3CH:[C_4NH(CH_3)_2COC_6H_5]_2$.

È una sostanza difficilmente solubile nella più parte dei solventi organici eccettuati l'acetone e l'alcool da cui si può cristallizzare. Prismi piccolissimi che fondono a 244-245° in un liquido giallo.

Una determinazione di azoto ha dato:

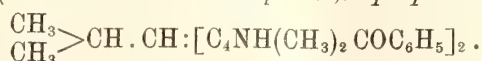
	Calcolato per $C_{28}H_{28}O_2N_2$	Trovato
N %	6,60	6,65

Bis(-2-4-dimetil-5-benzoilpirril)propilmetano
$C_3H_7CH:[C_4NH(CH_3)_2COC_6H_5]_2$.

Per la formazione di questo derivato occorre un riscaldamento di qualche ora. È una polvere gialla cristallina, cristallizzabile dall'alcool assoluto da cui si deposita per raffreddamento in prismetti gialli fondenti a 217-218°.

Una determinazione di azoto ha dato il seguente risultato:

	Calcolato per $C_{30}H_{32}O_2N_2$	Trovato
N %	6,19	6,36

Bis(-2-4-dimetil-5-benzoilpirril)isopropilmetano

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,CH\!:\![C_4NH(CH_3)_2\,COC_6H_5]_2\,.$$

È un prodotto molto solubile in quasi tutti i solventi organici. Si purifica per successive precipitazioni con acqua dalla sua soluzione alcoolica. Fiocchetti giallognoli che a 80° rammolliscono, a 100° si convertono in una massa spugnosa e a 180° fondono completamente.

Una determinazione di azoto ha dato il seguente risultato:

	Calcolato per $C_{30}H_{32}O_2N_2$	Trovato
N °/₀	6,19	6,40

Bis(-2-4-dimetil-5-benzoilpirril)esilmetano

$$C_6H_{13}\,.\,CH\!:\![C_4NH(CH_3)_2\,COC_6H_5]_2\,.$$

Questo derivato è costituito da una polvere gialla cristallina pochissimo solubile in tutti i solventi. Fonde a 178°-179°.

Una determinazione di azoto ha dato:

	Calcolato per $C_{33}H_{38}O_2N_2$	Trovato
N °/₀	5,66	5,62

Caratteristica di questi derivati è quella di avere punti di fusione elevati che però decrescono coll'aumentare del peso dell'aldeide; nei benzoilderivati poi si nota la regolarità che per ogni atomo di carbonio in più dell'aldeide il punto di fusione diminuisce di 13 gradi. Caratteristico è pure il loro colore più o meno giallognolo e la loro solubilità negli acidi concentrati.

Da prove preliminari ho potuto notare che l'n- e l'α-metilpirrolo si condensano prontamente coll'aldeide formica dando dei prodotti amorfi bianchi che vanno rapidamente colorandosi fino al rosso scuro. I due dimetilpirroli isomeri non forniscono alcun prodotto solido mentre le soluzioni si colorano rapidamente fino al rosso rubino e rimangono perfettamente limpide. L'etere α-metil β-carbopirrolico dà un prodotto bianco insolubile in forma di aghetti tenuissimi.

Della formazione di questi derivati mi occuperò in seguito dopo aver studiato il comportamento dei varî ossidanti e riducenti sui prodotti già descritti, e di aver terminato lo studio della loro scomposizione pirogenica che ho già in corso.

Dirò inoltre che anche le aldeidi tipo gliossale reagiscano sul pirrolo; con esse dovrebbero formarsi dei derivati del pirindolo la sintesi dei quali sarebbe di un certo interesse perchè è stato manifestato il dubbio che da questo nucleo debbono derivarsi le materie coloranti del sangue.

Chimica. — *Essenza della Santolina Chamaecyparissus L. (Azione dell'idrossilammina)* [1]. Nota II di L. Francesconi e P. Scarafìa, presentata dal Socio E. Paternò.

Dalla Nota precedente [2] risulta che l'essenza delle S. Ch. contiene un terpene. l'etere di un alcool e composti ossigenati idroaromatici. Non ha acidi, alcooli o fenoli liberi.

Alcune esperienze preliminari indicarono che i composti ossigenati idroaromatici sono carbonilici, non ostante che l'estrazione con il bisolfito e la reazione con la semicarbazide non dessero buoni risultati. Molto migliori si ebbero con l'idrossilammina, la di cui azione si sperimentò sulla essenza integrale estratta nel luglio 1910 e sulle sue frazioni.

Il modo di agire è sempre lo stesso; i risultati variano a seconda della frazione adoperata; i prodotti sono i seguenti:

1. Idrossilamminossima di un chetone $C^{10}H^{16}O$.
2. Una ossima del medesimo chetone.
3. Una ossima di un chetone diverso
4. Una idrossilammina semplice.
5. Terpene ed altri componenti della essenza inalterati.

Azione della Idrossilammina sulla essenza e sulle sue frazioni.

Le proporzioni dei corpi reagenti sono sempre le medesime:

Essenza o sua frazione	gr.	N
Cloridrato di idrossilammina . . .	"	N
Alcool a 96 %	cc.	$10 . N$
Acqua	"	$^{2}/_{5}\ N$
Bicarbonato sodico $^{43}/_{25}$	gr.	N

Si scioglie l'essenza nell'alcool, si aggiunge il cloridrato tutto ad una volta, ed in seguito, a poco a poco, il bicarbonato. Si riscalda a ricadere (per 12 o 20 ore) tanto più, quanto maggiore è la quantità della sostanza reagente.

Dopo tale trattamento sparisce del tutto l'odore caratteristico della essenza, sostituito da uno più gradevole e meno pungente. La soluzione assume

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Cagliari.

[2] Questi Rendiconti pag. 255.

un colore che va dal giallo citrino all'arancione tanto più carico, quanto più progredisce il numero della frazione.

Si filtra poi a caldo a pressione e si lava con alcool. Sul filtro rimane cloruro sodico formatosi e bicarbonato inalterato.

La soluzione acquosa alcoolica si distilla a b. m. a pressione ordinaria quasi totalmente, si ha così un residuo oleoso che è un miscuglio di idrossilamminossima, di ossime e di idrossilammina semplice; mentre l'alcool distillato, diluito con 4 o 5 volumi di acqua, dà un olio limpido, incoloro, galleggiante e che è costituito principalmente da terpene. Questo separato dall'acqua alcoolica e lavato, sbattendolo in imbuto a rubinetto, tre o quattro volte con acqua per estrarne l'alcool, si pesa, per averne il rendimento nella reazione.

Il residuo oleoso della soluzione alcoolica, per raffreddamento e previa aggiunte di un poco d'etere, dà un bellissimo prodotto bianco cristallino di idrossilammina ossima, che si raccoglie sul filtro a pressione e si lava con etere.

La soluzione etereo-alcoolica si agita con acqua per eliminare il cloruro sodico, quindi si concentra nel vuoto e si riprende con miscuglio di etere e ligroina, con che cristallizza ancora dell'idrossilamminossima. Questa si raccoglie; le acque madri, alquanto colorate in celeste pallido, si svaporano nel vuoto.

Il prodotto cristallino, ossia l'idrossilamminossima ricavato precedentemente si lava bene con acqua, triturandolo in un mortaglio per eliminarne il cloruro sodico che contiene, quindi si raccoglie su filtro a pressione, si lava ancora con acqua. Il prodotto è farinoso, ruvido al tatto, e non bagnabile dell'acqua; si asciuga fra carta, e così si pesa ancora non del tutto secco.

Il residuo oleoso, risultante dallo svaporamento nel vuoto dell'alcool etere, contenente le ossime, l'idrossilammina e piccola quantità di idrossilammino ossima, si distilla nel vuoto, e in tal caso passano le prime e rimane una materia vischiosa dalla quale con alcool si ottiene cristallizzata ancora idrossilamminossima. Oppure, più convenientemente, si distilla in corrente di vapore e, in tal caso, distilla insieme con l'acqua un olio denso che galleggia ed è un miscuglio delle ossime e dell'idrossilammina, mentre nell'acqua vi rimane disciolta la maggior parte dell'idrossilammina. Rimane indietro una materia solida, vischiosa, che dà ancora, con l'alcool, l'idrossilamminossima cristallizzata e bianca.

Dalle acque si separa dapprima il miscuglio di ossime ed idrossilammina, che si pesa. Le acque, previa aggiunta di ossido di mercurio, si distillano di nuovo in corrente di vapore e dànno un olio bleu verdastro che è il nitroso, corrispondente alla idrossilammina semplice in esse disciolta.

La reazione eseguita sulla essenza integrale dette per 140 grammi di essenza, dopo 20 ore di riscaldamento, 65 grammi di idrossilammino ossima

umida, pari a 50 disseccate nel vuoto su acido solforico; 43 di miscuglio di ossime e di idrossilammina semplice, gr. 8 di nitroso composto e gr. 30 di terpene.

Il risultato della reazione sulle singole frazioni della essenza estratta nel luglio 1910 è approssimativamente il seguente:

Nella prima frazione, come era prevedibile, si ha in massima quantità il terpene che però va man mano diminuendo sino a ridursi a circa $^1/_2$, della essenza adoperata, nella 2ª; $^1/_5$ nella 3ª; $^1/_{10}$ nella 4ª ed a quantità trascurabile nella 5ª.

L'idrossilammin-ossima invece raggiunge la proporzione massima nella 4ª frazione, cioè in quella che presenta potere rotatorio più piccolo, con circa $^2/_5$, mentre il miscuglio di ossime e di idrossilammina semplice raggiunge il valore massimo nelle ultime con più di $^4/_5$ della essenza adoperata, il che insieme a quanto si dirà in seguito starebbe a dimostrare la presenza di più di un composto carbonilico.

Terpene.

Il terpene è un liquido limpido, incoloro, dall'odore gradevolissimo tanto più, quanto ha maggiore diluizione. Ottenuto come si è detto, non è puro, ma contiene probabilmente un poco di etere d'alcool. Disseccato su solfato sodico comincia a bollire a 160°, e solo dopo qualche frazionamento si ha abbastanza puro. Bolle fra 165-70°; sembra contenere un solo doppio legame.

Ossime — Idrossilammina — Nitroso — Chetone.

Come si è accennato, il liquido oleoso che distilla con la corrente del vapore e che si separa dall'acqua è un miscuglio di *Ossime* l'una corrispondente al chetone della idrossilamminaossima, l'altra ad un diverso chetone, e di una *Idrossilammina* semplice. La separazione dei componenti il miscuglio non è facile, però da esso può ottenersi pura l'Idrossilammina nel modo seguente: Il liquido oleoso si riscalda a ricadere per pochi minuti con acido cloridrico diluito, quindi il tutto si distilla in corrente di vapore, con che si ottiene nel distillato un chetone, mentre dalla soluzione acida che rimane, saturando prima con bicarbonato sodico ed estraendo ripetutamente con etere, si ottiene l'idrossilammina cristallizzata.

Questa si separa dall'etere per lento svaporamento in grossi cristalli, ma per rapido svaporamento dà lamine esagonali. Fonde a 62°-64°.

È facilmente solubile in alcool, etere ed in ligroina, dai quali solventi cristallizza a stento e solo per lento e totale svaporamento. È solubile nell'acqua sulla quale presenta il singolare fenomeno della canfora; cioè un cristallino messo nell'acqua rimane alla superficie e si mette a girare rapidamente intorno a sè, mentre si va disciogliendo. A differenza della idrossi-

laminossima la sua soluzione acquosa riduce il Fehling a caldo senza previo riscaldamento con acido cloridrico.

Con ossido di mercurio si ossida facilmente, ma a differenza della idrossilammin-ossima che dà un composto incoloro; dà invece un *Nitroso* cristallizzato e bianco, ma che diviene bleu in soluzione o per fusione.

Il nitroso composto si estrae però in rilevante quantità nella preparazione dei composti ossimici, principalmente dalle acque che distillano insieme con il miscuglio di ossime e idrossilammina. Data la solubilità di questa in acqua, essa vi rimane nella maggior parte disciolta e perciò trattando queste acque con ossido di mercurio e distillando, si ottiene un olio verde-azzurro che è il nitroso composto. L'olio verde si rapprende e cristallizza, e spremendo alla pompa, quindi lavando con alcool metilico se ne ottiene il nitroso composto cristallizzato bianco.

Detto composto fonde a 60°-62°, è molto volatile a temperatura ordinaria, ha odore pungente e simile a quello del chetone ripreso delle ossime. Solubilissimo nei varî solventi, si colora in verde bleu, ma col tempo le sue soluzioni si alterano e diventano gialle.

Le *Ossime* sono liquidi oleosi di odore gradevole, più leggeri dell'acqua e che riducono il Fehling dopo riscaldamento con acido cloridrico diluito, in seguito al quale per idrolisi dànno il composto o un miscuglio di *composti carbonilici*, consistente in un liquido limpido, incoloro, dell'odore alquanto irritante, gradevole, che però trattato a sua volta con idrossilammina non dà idrossilammino ossima, quindi non si può riferire a detto composto.

Ma sui rapporti fra i composti risultanti dalla reazione si ritornerà in seguito dopo descritto ed esposto lo studio del prodotto chimicamente meglio definito, l'idrossilamminossima.

Idrossilamminoossima $C^{10}H^{17}\begin{cases} NHOH \\ NOH \end{cases}$

L'idrossilamminossima è una sostanza bianca, lucente di aspetto sericeo, pochissimo solubile nell'acqua a freddo, alquanto a caldo; solubile invece discretamente nell'alcool, meno a freddo più a caldo; 3 grammi si sciolgono a caldo in 50 cc. di alcool a 96 °/₀; in etere la solubilità è maggiore, ma ne cristallizza meno facilmente; più ancora solubile è in etere acetico.

Cristallizzata dall'alcool per lento svaporamento si presenta in prismi grossi, massicci, lucenti, mentre sul vetrino del microscopio, dall'etere per rapido svaporamento, dà cristallini riuniti a rosario, che si ridisciolgono a stento, il che serve a distinguere l'idrossilamminossima del suo prodotto di ossidazione, la diossima. Dall'etere acetico si separa invece in laminette sottili.

La soluzione acquosa bollente *non* riduce il Fehling; però lo riduce energicamente se prima bollita per qualche istante con acido cloridrico diluito. Quando è pura fonde a 190° con un singolare comportamento. Verso

i 180°-85° rammolisce alquanto, fonde a 190° in un liquido giallognolo nel quale per successivo riscaldamento si svolgono bollicine di gas, mentre nel liquido si vanno formando dei cristallini che a poco a poco invadono tutta la massa. Il corpo solido così formato va a fondere sopra i 260°. Se il riscaldamento della massa si fa lentamente, la trasformazione della sostanza fusibile a 190° in quella fusibile a 260° si fa direttamente, senza il passaggio allo stato liquido.

Analisi:

1ª Sostanza gr. 0,2828. — CO^2 gr. 0,6222 — H^2O gr. 0,2582.

2ª Sostanza gr. 0,2422. — Azoto cc. 32,8; T = 21.5; H = 753;

da cui:

	Trovato	Calcolato $C^{10}H^{17}<^{NHOH}_{NOH}$
C %	60	59,91
H	10,14	10,08
N	15,2	14,02

L'idrossilamminossima dà un cloritrato che si ottiene per azione dell'acido cloridrico secco sulla sua soluzione eterea. Così come si separa dall'etere, si presenta polverulento ed all'analisi dà per il cloro valori intermedi fra un mono ed un bicloridrato.

A differenza delle $\alpha\ \gamma$ idrossilamminossime, ad es. quella della santonina, che riscaldate all'ebullizione con gli acidi diluiti perdono facilmente il gruppo ossaminico e ricostituiscono il doppio legame, detta base nelle identiche condizioni rimane inalterata, però non resiste all'azione prolungata degli acidi più concentrati, ma non dà chetone.

Ha pure un singolare comportamento, perchè *non dà* la reazione colle aldeidi, che è caratteristica delle $\alpha\ \gamma$ idrossilamminossime e degli $\alpha\ \beta$ isomeri ottenuti e studiati dal Cusmano (difatti anche dopo un prolungato riscaldamento in soluzione alcoolica con la *p*-nitrobenzaldeide si riottiene inalterata) e con l'acido nitroso non dà nitrimina ne dà i suoi prodotti di decomposizione, sibbene si ossida e perdendo due atomi di idrogeno dà una *Diossima*.

Azione dell'acido nitroso. Diossima. — Gr. 1 di Idrossilamminossima (1 mol.); gr. 0,24 di acido solforico ($^1/_2$ mol.) diluito; nella soluzione, a temperatura ordinaria, si versa una soluzione di gr. 0,34 (1 mol) di nitrito sodico: si sviluppano vapori rossi e precipita una sostanza colorata debolmente in giallognolo, che lavata e seccata fonde decomponendosi a 250°.

Questa sostanza ha le composizione e la proprietà di una diossima. Cristallizza bene dall'alcool dove è abbastanza solubile a caldo, poco a freddo; i cristalli si presentano in prismetti bianchi, lucenti, che si decompongono a

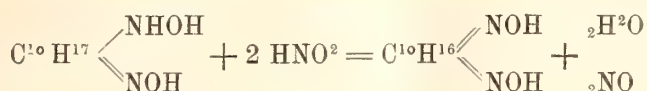
268°, fondendo prima in un liquido rossastro. È solubile più facilmente del composto idrossilamminico in alcool, etere, etere acetico. Ha proprietà acide e basiche; è solubile infatti negli alcali e negli acidi diluiti. Riduce il Fehling, dopo breve ebullizione con acido cloridrico.

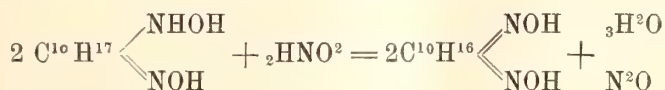
Le acque madri acquose forniscono ancora della stessa sostanza, se concentrate, ed insieme tracce di una sostanza solubile nell'etere che dà la reaz. di Liebermann, ciò che non fa il prodotto principale. Analisi in canna chiusa mescolando la sostanza con ossido di rame [1].

1ª Sostanza gr. 0,2512; CO^2 gr. 0,5613; H^2O gr. 0,2177.

	Trovato	Calcolato per $C^{10}H^{16}(NOH)^2$
C	60,90	60,53
H	9,6	9,20

L'esperienza si è ripetuta raffreddando con ghiaccio; ed ancora in soluzione acetica, ma con identici risultati. Vale a dire che l'acido nitroso reagisce come ossidante, e sviluppando ossido di azoto (difatti il gas si colora solo venendo in contatto dell'aria) secondo l'equazione

$$C^{10}H^{17}\left\langle\begin{matrix}NHOH\\ NOH\end{matrix}\right. + 2\,HNO^2 = C^{10}H^{16}\left\langle\begin{matrix}NOH\\ NOH\end{matrix}\right. + \begin{matrix}{}_2H^2O\\ {}_2NO\end{matrix}$$

e molto probabilmente anche protossido di azoto.

$$2\,C^{10}H^{17}\left\langle\begin{matrix}NHOH\\ NOH\end{matrix}\right. + {}_2HNO^2 = 2C^{10}H^{16}\left\langle\begin{matrix}NOH\\ NOH\end{matrix}\right. + \begin{matrix}{}_3H^2O\\ N^2O\end{matrix}$$

Dibenzoildiossima. — Con il cloruro di benzoile, seguendo il metodo Schotten-Baumann, il prodotto di ossidazione dà un composto di -benzoilico. Gr. 0,5 di prodotto, con gr. 0,7 di cloruro di benzoile e gr. 0,28 H^2O, formano insieme una pasta che poi si scioglie in molto etere. La soluzione si tratta con carbonato sodico, quindi si distilla quasi a secco. Si separa un prodotto solido, cristallino, che si lava con etere di petrolio, poi si scioglie a caldo in alcool, dal quale cristallizza in ciuffi soffici, bianchi, fusibili a 150°-55°.

Determinazione di azoto.

Sost. gr. 0,1516 ; N cc. 9,7 ; H. 756 ; T. 21°.

da cui

N trovato = 7,13 $_0/^0$: calcolato = 6.89 $^0/_0$.

[1] In canna aperta non dà buoni risultati.

Azione del calore sulla idrossilamminossima. Diossima Amminossima. — Riscaldando verso il punto di fusione l'idrossilamminossima, avviene una reazione molto interessante. Una parte si ossida e trasforma in Diossima, a spese dell'altra che si riduce e diventa Amminossima.

L'idrossilamminossima si riscalda lungamente (un'ora o più a seconda della quantità) tra 190°-200°.

La sostanza incomincia a fondere sviluppando bolle gassose, dopo fusa separa grossi cristalli, che precipitano a fondo stratificandosi con la massa fusa. Lasciando raffreddare verso 150°, tutto risolidifica, e disciogliendo la massa in alcool bollente, col raffreddamento, si separa una sostanza fusibile a 268° e che è una *Diossima identica a quella ottenuta mediante l'acido nitroso.*

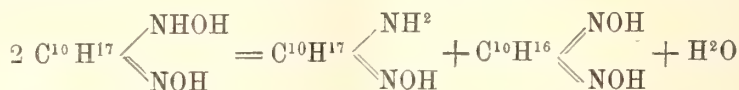
Le acque madri alcooliche, portate a secco ed estratte con etere, dànno un residuo che è ancora Diossima, mentre dalla soluzione eterea cristallizza in prismi incolori la Amminossima. Questa fonde a 150°, riduce il Fehling, dopo riscaldata con acidi diluiti, nei quali è facilmente solubile.

Analisi:

Sostanza gr. 0,1866; CO^2 gr. 0,4461; H^2O gr. 0,1982.

	Trovato	Calcolato $C^{10}H^{17}\langle{}^{NH^2}_{NOH}$
C %	65,20	64,76
H	11,85	10,90

La reazione che avviene durante il riscaldamento, sarebbe pertanto la seguente:

$$2\ C^{10}H^{17}\langle{}^{NHOH}_{NOH} = C^{10}H^{17}\langle{}^{NH^2}_{NOH} + C^{10}H^{16}\langle\!\langle{}^{NOH}_{NOH} + H^2O$$

L'idrossilamminossima come vedesi è una sostanza facilmente ossidabile e riducibile. Si ossida anche mediante l'ossigeno dell'aria ed in vero una soluzione alcoolica, per lentissimo svaporamento all'aria, ha dato la diossima. Le deduzioni che si possono trarre dalle suddette esperienze, saranno oggetto di una prossima Nota.

Chimica. — *La Δ 1-5 diidrocuminaldeide. Il β fellandrene nell'essenza del Bupleurum fruticosum* (¹). Nota di L. Francesconi ed E. Sernagiotto, presentata dal Corrispondente L. Balbiano.

Dalla Nota precedente (²) risulta che il composto $C^{10}H^{14}O$, ottenuto dal nitroso-cloruro della essenza del *Bupleurum fruticosum*, è un'aldeide diidrocuminica.

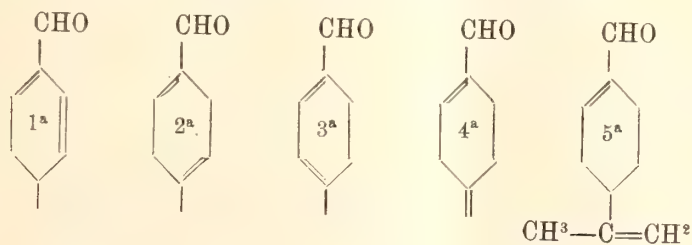
Dall'aldeide cuminica si possono derivare molte aldeidi diidrocuminiche, a seconda della posizione dei doppî legami; ma la nostra aldeide si origina da un nitroso-cloruro primario, che deve necessariamente avere al posto del gruppo carbonilico il $—CH_2 . NO$ e quindi da un nitroso-cloruro di questa

$CH^2 . NO$
|
forma: C . Cl (lasciando per ora impregiudicata la posizione del doppio
⫽╲

legame mancante). Da questo, per eliminazione di HCl e per trasposizione molecolare, ha origine un doppio legame in posizione Δ 1 ed un gruppo os-

CH : NOH CHO
| |
simico C , dal quale l'aldeidico C .
⫽╲ ⫽╲

È pertanto nota la posizione di uno dei doppî legami, nella nostra aldeide.

Vediamo quali aldeidi si possono avere, spostando l'altro doppio legame nelle altre varie posizioni, scartando le aldeidi con atomi di carbonio quaternario nei vertici dell'esagono senza le catene laterali:

Le formole Δ 1-4 : Δ 1-3 : Δ 1-(4-8) (2ª-3ª-4ª) si devono escludere, non contenendo C asimmetrici, *perchè la nostra aldeide è otticamente attiva*.

Rimangono pertanto le formole Δ 1-5 : Δ 1-(8-9) (1ª-5ª).

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Cagliari.
(²) Questi Rendiconti, pag. 249.

Si conoscono le due aldeidi di dette formole. La prima appartiene alla diidrocuminaldeide ricavata dal Waldach per azione dei riducenti (Zn + acido acetico) sopra il nitro β-fellandrene, già otteuuto dal Pesci (Gazz. Chim. It., 1896, n. 16, pag. 225). Detta aldeide, per ossidazione con ipobromito, dà l'acido cuminico normale; con ossido di argento in soluzione neutra dà insieme con acido cuminico, anche acido diidrocuminico che fonde a 130°, identico a quello che il Baeyer otteneva per azione dell'acido solforico sull'acido nopinico, e che, ossidato a sua volta con ferricianuro potassico, dava l'acido cuminico normale. Detta aldeide dà un semicarbazone che fonde a 201°-202° e che ha la proprietà di ingiallire alla luce, ed un'ossima che fonde a 42°-44°.

La formola Δ 1-(8-9) appartiene alla Perilla aldeide trovata dal Semmler nella Perilla arguta (*Ocimum crispum*); Ber. 45, pag. 52) ed ottenuta dal medesimo per ossidazione dell'alcool perillico, del *Cinger grass* (*Andropogon Schoenantus*). Anche questa, per ossidazione con ossido di argento, dà un acido diidrocuminico, che fonde a 130°-131°, otticamente attivo, ed un semicarbazone (p. f. 199°-200°), un'ossima (p. f. 102°) ed un fenilidrazone (p. f. 107°). Si trova nella letteratura un'altra diidrocuminaldeide, che il Wallach ottenne dal nitrosocloruro del Terpineolo (Ann., 345, pag. 133) di formula:

$$\begin{array}{c}\diagdown\diagup\\ CH\\ |\\ CH_2:C.CHO\end{array}\quad o\quad\begin{array}{c}\diagdown\diagup\\ C\\ \|\\ CH_3.C.CHO\end{array}$$

la quale rappresentava l'unica aldeide che sinora erasi ottenuta da un nitrosocloruro. Ma questa ha il gruppo aldeidico nell'isopropile, ed è evidentemente di un tipo diverso, chè non può in nessun modo dare luogo alla formazione di un acido cuminico normale.

Facciamo ora il confronto delle proprietà note delle tre aldeidi diidrocuminiche:

	P. rot.°	Nd	P. spec.°	Rif. Mol.	Ossima	Semicarbazone
Aldeide *Bupleurum* . .	destrogira	1.5280	0.9825	46.99	42-44°	197-98°
Aldeide Wallach	?	?	?	?	42-44°	201-2°
Perilla aldeide	levogira	1.5074	0.9617	46.40	102°	199-200°

Risulta da questo specchietto che la nostra aldeide, mentre si differenzia nettamente dalla perilla aldeide per le proprietà fisiche, mostra invece notevole coincidenza, per i caratteri dei derivati che si conoscono, colla diidrocuminaldeide del Wallach, tanto che sin dal principio, attribuendo la leg-

gera differenza del punto di fusione del semicarbazone ad impurezze nel nostro composto [1] si ritennero identiche. Nè il comportamento con ossido di argento le distingue, benchè la nostra sembri più ossidabile, chè nelle *identiche* condizioni in cui quella del Wallach dà l'acido idrocuminico, dalla nostra noi non abbiamo sinora potuto ottenere che il cuminico. Quindi, fra le due aldeidi non vi deve essere differenza di struttura. Alla nostra aldeide poi, per il fatto che essa è otticamente attiva, non possiamo, per ora, dare una formola *che sia diversa dalla* Δ 1-5.

```
          CHO
           |
           C
         //  \
     H C       CH
        |      ||
    H2 C       CH
         \    /
           CH
           |
   CH3 — C — CH3
```

Ma su detta formola e sui rapporti coll'aldeide del Wallach, ritorneremo in breve, dopo aver preparato di quest'ultima aldeide i derivati ottenuti dalla nostra ed averli esaminati comparativamente nelle loro proprietà fisiche e chimiche.

Formula del nitrocloruro e del terpene.

Stabilita così la formola dell'aldeide, veniamo a quella del terpene che la origina con un ragionamento molto semplice. Il nitrosocloruro avrà evidentemente la formola:

```
  CH2NO
   |
  CCl
  /  \
```

; e da questo, per eliminazione del cloruro di nitrosile, si giunge ad un terpene con un doppio legame semiciclico [2].

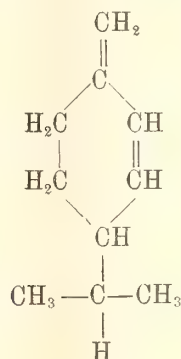
[1] La differenza dei punti di fusione dei semicarbazoni è invece da attribuirsi a rapidità di riscaldamento, poichè anche quello della nostra aldeide va a fondere sopra i 200° se si introduce nel bagno ad olio poco prima di fondere e si riscalda poi rapidamente.

[2] Non si può prendere per il nitrosocloruro in considerazione l'altra formola

```
 CH2NO
  |
 / \\
|   |Cl
 \ /
  |
```

tenendo conto che i due doppî legami del terpene formano un sistema coniugato di doppii legami, perchè con detta formola deriverebbe la aldeide diidrocuminica Δ 1-3, inattiva.

Mettendo ora l'altro doppio legame in posizione 5, come trovasi nell'aldeide, arriviamo al terpene, la di cui formola sarebbe la seguente:

$$\begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ & \| & \\ & C & \\ H_2C & & CH \\ | & & \| \\ H_2C & & CH \\ & CH & \\ & | & \\ CH_3— & C & —CH_3 \\ & | & \\ & H & \end{array}$$

Questa è la formola che il Wallach attribuisce al β fellandrene, dimodochè l'essenza del *Bupleurum fruticosum* conterrebbe questo terpene la cui formula viene anche in tal modo confermata. Infatti, alcune proprietà delle 17 frazioni della nostra essenza, risultanti principalmente di terpene, si aggirano attorno a quelle del detto idrocarburo, e cioè:

		Densità	Indice di rifraz.
Bupleurum. Fraz. 1-17 . .	Media	0,85198	1,4723
β-fellandrene	"	0,8520	1,4788

Varia invece per la nostra essenza il potere rotatorio, che in essa è notevolmente più elevato, fatto che non si può attribuire al piccolo contenuto in alcool ed etere, perchè debolmente destrogiri ed essendo contenuti nelle varie frazioni pressochè nelle stesse quantità dovrebbero perciò influire egualmente:

β fellandrene (Wallach, *Terp. und Camp.* pag. 501).	$+18°,54$
Bupleurum. Frazioni 1-17	Da $+19°,65$ a $+53°,32$

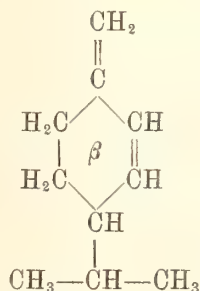
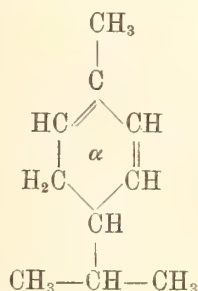
Il Fellandrene fu scoperto già dal 1842 dal Cahours (Ann., 211, 2, 305 e Ann. 41-75, 1845) nell'olio essenziale del finocchio amaro (*Foeniculum vulgare*); e lo stesso ne ottenne per azione dell'ossido di azoto un corpo che poi il Chiozza riconobbe per nitrosito. Questo fu studiato poi da Bunge, che gli attribuì la formola $C^{10} H^{15} N^2 O^3$.

Più tardi il Pesci, nello studio dell'olio essenziale del finocchio acquatico, isolò un terpene $C^{10} H^{16}$, che egli studiò accuratamente e chiamò Fellandrene, dal nome della pianta (*Phellandrium aquaticum*). Egli ne fissò pure le proprietà [1].

[1] Gazz. Ch. It., XIII, pag. 497; XVI, pag. 225.

Poi ne preparò il nitrosito, ne stabilì la vera formola e fece una completa serie di derivati di questo terpene (nitrofellandrene, fellandrenammina, ecc. [1]), rilevando pure che dal fellandrene destrogiro si giunge ad un composto levogiro. Wallach trovò poi il fellandrene nell'olio di elemi, e ritenne identici i tre fellandreni che si conoscevano fino allora per la comune proprietà di dare un nitrosito levogiro, quantunque si partisse da terpeni destrogiri.

Wallach e Gildmeister lo trovarono poi nell'olio etereo dell'*Eucalyptus amygdalina*, Bertram e Walbaum nelle conifere, Power e Kleber nella *Myrcia acris*. Esiste inoltre nelle *Schinus molle*, nell'*Andropogon*, *Angelica*, *Curcuma*, *Zenzero*, *Cannella*, ecc. Fu il Wallach che riconobbe l'esistenza di due forme di fellandrene chimicamente diverse: l'α-fellandrene o fellandrene normale; ed il β-fellandrene o pseudofellandrene.

```
        CH3                        CH2
        |                          ||
        C                          C
    HC//  \CH                H2C/   \CH
    |   α   ||                 |  β   ||
   H2C\    /CH               H2C\    /CH
        CH                         CH
        |                          |
   CH3—CH—CH3                 CH3—CH—CH3
```

Questi si trovano spesso associati in diverse proporzioni, generalmente però con una delle due forme in prevalenza sopra l'altra.

L'α-fellandrene esiste in due forme isomeriche, le quali differiscono per il potere rotatorio, essendo una di esse levogira ed una destrogira.

L'α-fellandrene levogiro fu trovato dal Wallach nell'olio dell'*Eucalyptus amygdalina* (Ann., 246, pag. 283; 282, pag. 536).

Esso bolle a 65° a 12 mm.; Ps 0,8465; Nd $=$ 1,488. Il potere rotatorio va da $-25°$ a $-70°$.

L'α-destro-fellandrene si trova nell'olio di Elemi, nel Finocchio amaro, nello *Schinus molle*: bolle a 61° a 11 mm. Ps $=$ 0,844, Nd $=$ 1,4833 a 19°. Potere rotatorio $+$ 44,40 dal Ginger grass (Schimmel, 1904, I, 52).

Il β-fellandrene proviene dal Finocchio acquatico, dove lo trovò il Pesci, loc. cit. Si trova puro nell'olio dello *Schinus molle* ed in piccola quantità nell'olio di *Eucalyptus globulus*. Il Pesci gli assegnò le seguenti proprietà: P. eb. 171°-172°. Ps. 0,8558. Potere rotatorio $+$ 17°,64 (secondo il Wallach $+$ 13,54). Nd $=$ 1,4788. Non è stato ancora trovato il β fellandrene levogiro.

Scaldato in tubo chiuso, a 140°-150°, si polimerizza, dando una massa vetrosa, amorfa, insolubile in alcool, ma solubile in etere, fondente a 86° (Pesci, loc. cit.).

Il β-fellandrene assorbe molto facilmente ossigeno dall'aria sotto l'azione della luce.

Il composto che lo caratterizza, per la facilità colla quale si può preparare, è il nitrosito, studiato dal Pesci. Il nitrosito dei due fellandreni è stato dal Wallach diviso in due parti, α e β, approfittando della loro diversa solubilità nell'acetone. Le due parti differiscono per il potere rotatorio e per il punto di fusione. Per l'α-fellandrene, egli dà le seguenti proprietà:

α nitrosito.

Levofellandrene (Eucaliptolo) . . Potere rotatorio + 135-93 · · · + 142,6
Destrofellandrene . . . . . » » — 138,4

Punto di fusione 112°-113°

β-nitrosito.

Levofellandrene . . . . » » — 40,81
Destrofellandrene . . . . . » » + 45,4

Punto di fusione 105° (Ann. 336, pag. 15).

Le proprietà dei nitrositi del β-fellàndrene (destrogiro), ottenuto dal *Phellandrium*, sono:

α-nitrosito . . . . Potere rotatorio — 159,3 P. fus. 102°,
β-nitrosito . . . . » » inattivo » » 97°-98°

Il miscuglio dei due, fonde a 98°.

A togliere il dubbio che nella essenza del *B. F.* oltre al β-fellandrene si contenesse pure un altro terpene che non desse il nitroso cloruro, tra cui era più probabile l'α-fellandrene, abbiamo fatto, col metodo indicato e descritto dal Pesci, colle varianti suggerite dal Wallach, il nitrosito della nostra essenza, composto che è caratteristico, come abbiamo visto, per i due fellandreni.

Gr. 100 di essenza, di un miscuglio a parti uguali della prima e seconda frazione, si sciolsero in 550 cmc. di ligroina, e stratificatili in un sottile vaso di vetro molto bene raffreddato, con una soluzione di 37 gr. di acido solforico, sciolti in 150 cmc. di acqua. Nel fondo del vaso, il cui contenuto è mantenuto in leggera agitazione, si fanno arrivare molto lentamente gr. 230 di una soluzione di 44° di nitrito di sodio. L'operazione dura circa un'ora ed un quarto. Il precipitato è raccolto e purificato col metodo descritto dal Wallach. Prima di ricristallizzarlo, esso pesa, ancor umido, circa gr. 50. Quando è purificato con etere ed alcool metilico, seccato, pesa circa 32 grammi.

Questo si ricristallizza dall'acetone, raccogliendolo frazionatamente.

Si procede poi ad un'ulteriore purificazione per precipitazione dal cloroformio, per mezzo dell'alcool metilico.

L'azione dell'acido nitroso si fa in modo perfettamene identico per le frazioni estreme, che differiscono molto per il potere rotatorio; se ne hanno però le stesse rese.

L'esame comparativo dei nitrositi integrali, purificati, delle due frazioni estreme, dà i seguenti risultati:

		Concentrazione	Deviazione	Potere rotatorio
Frazione 1ª e 2ª.	Greggio	15,12	— 31°,156	— 118°,7
	Purificato	7,477	— 24°,766	— 165°,6
" 17ª . .	Greggio	12,99	— 30°,118	— 115°,90
	Purificato	8,152	— 26°,965	— 165°,32

I punti di fusione sono identici, e sono: greggio, 96°; purificato, 97°-98°.

I due nitrositi sono quindi identici. Il potere rotatorio da noi ottenuto è intermedio fra quello del Wallach e quello del Pesci. *Ad ogni modo esclude la presenza di un nitrosito derivante da un α-fellandrene*, nel qual caso il potere rotatorio dovrebbe essere molto minore.

Sul potere rotatorio di questi derivati, è nostra intenzione ritornare in seguito.

Riassumendo, nella essenza del *B. F.* si contiene, oltre ad un alcool ed un etere, il β-fellandrene, il di cui potere rotatorio è però maggiore di quello del suddetto terpene proveniente da altre essenze. Esso *dà un nitrocloruro*, che ha, come il suo nitrosito, potere rotatorio opposto al suo e che si decompone dando aldeide Δ-1-5-diidrocuminica.

Lo studio dei suoi derivati sarà continuato.

Chimica. — *L'analisi termica nei sistemi quaternari* (¹). Nota II di N. Parravano e G. Sirovich, presentata dal Socio E. Paternò.

Continuando la discussione intrapresa (²) indichiamo in questa seconda Nota il modo con cui può arrivarsi a stabilire il diagramma di un sistema quaternario a mezzo di sezioni del tetraedro passanti per un vertice e parallele ad un lato.

Sia per es. la sezione ARS (fig. 1) fatta con un piano passante per A e parallelo allo spigolo BC. In essa si notano le curve singolari rm, qm, pm

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.
(²) Vedi questi Rendiconti, [5], *20*, 2° sem., 206 (1911).

di intersezione con le superficie di separazione secondaria [1], le curve $m\mathrm{P}$, $t\mathrm{P}$, $s\mathrm{P}$, e $m\mathrm{Q}$, $u\mathrm{Q}$, $v\mathrm{Q}$ di intersezione con i coni che hanno per direttrici le curve di separazione terziaria e per vertici i vertici C e B.

Il miscuglio *m* non presenta nè separazione primaria, nè secondaria, ed i miscugli P e Q passano direttamente dalla separazione primaria alla quaternaria.

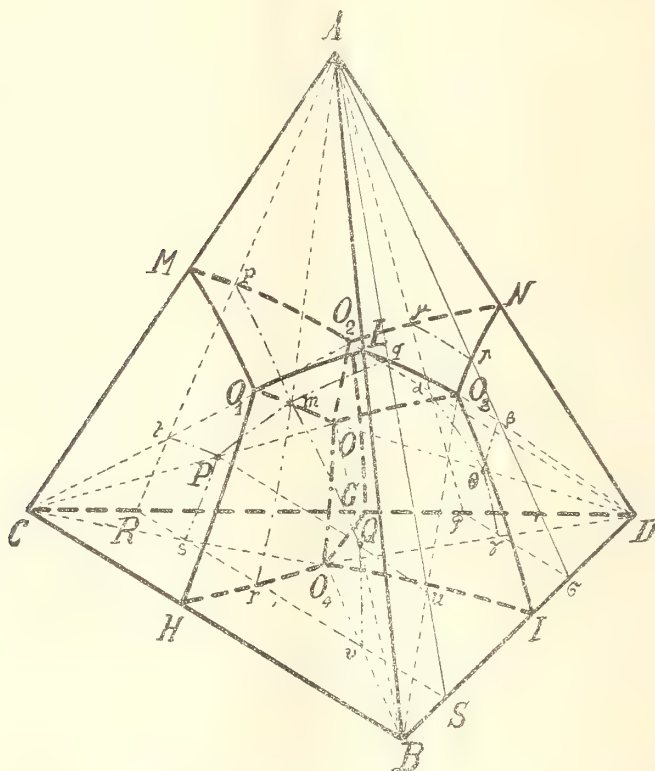



Fig. 1.

Il solido di cristallizzazione della sezione ARS ha l'aspetto della fig. 2. La superficie $A_1' p_2' m_3' q_2'$ è la superficie di cristallizzazione primaria di A, la superficie $R_1' r_2' m_3' p_2'$ è quella di C, e la superficie $S_1' q_2' m_3' r_2'$ è quella di B. Nella sezione ARS non si ha perciò cristallizzazione primaria di D. Le curve $p_2' m_3'$, $r_2' m_3'$, $q_2' m_3'$, intersezioni delle superficie di cristallizzazione primaria, hanno per proiezione sul piano delle concentrazioni le curve se-

[1] Facciamo notare che, nella discussione che stiamo svolgendo, per superficie di separazione secondaria e per curve di separazione terziaria s'intendono le superficie e le curve su cui sono contenuti i miscugli che incominciano a solidificare separando rispettivamente due o tre solidi. Le superficie di cristallizzazione invece indicano le temperature a cui i diversi miscugli incominciano a dare la separazione in questione.

gnate con le stesse lettere senza indici, le quali corrispondono alle curve segnate con le stesse lettere senza apici nella fig. 1.

Dopo la cristallizzazione primaria di A si può avere cristallizzazione secondaria di AC e di AB. Presentano la prima i miscugli contenuti in $A'p'm'$, la seconda quelli del campo $A'q'm'$. Le superficie relative di cristallizza-

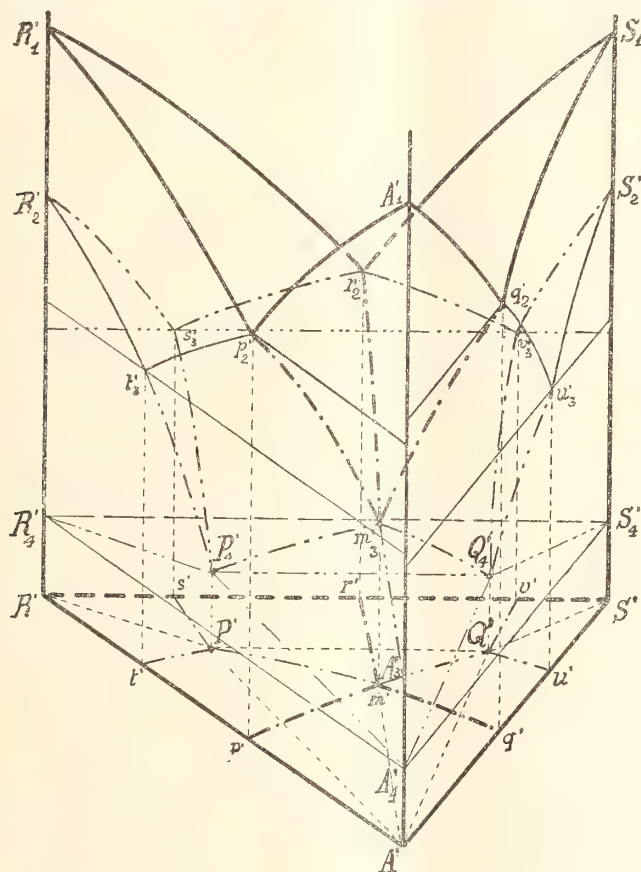



Fig. 2.

zione secondaria sono superficie elicoidali, di cui le generatrici scendono rispettivamente dalle orizzontali per p'_2 e per q'_2 alla retta $m'_3\,A'_3$ mantenendosi appoggiate alle curve $p'_2\,m'_3$ e $q'_2\,m'_3$ da una parte ed alla verticale per A' dall'altra.

Dopo la separazione primaria di C si può avere separazione secondaria di CD, di CA e di CB. Presentano separazione secondaria di CD i miscugli compresi in $R't'P's'$, di CA i miscugli del campo $t'P'm'p'$, di CB i miscugli del campo $s'P'm'r'$. Le relative superficie di cristallizzazione sono le superficie $R'_2\,t'_3\,P'_4\,s'_3$, $t'_3\,P'_4\,m'_3\,p'_2$, $s'_3\,P'_4\,m'_3\,r'_2$. Queste tre superficie si incontrano

lungo le curve $t'_3 P'_4$, $s'_3 P'_4$, $m'_3 P'_4$ le quali hanno per proiezioni nel piano delle concentazioni le curve indicate con le stesse lettere senza indici.

Dopo la separazione primaria di B si può avere separazione secondaria di BD, di BA e di BC. Presentano separazione di BD i miscugli del campo $S'u'Q'v'$, di BA i miscugli del campo $u'Q'm'q'$, e di BC i miscugli del campo $v'Q'm'r'$. Le relative superficie di cristallizzazione sono $S'_2 u'_3 Q'_4 v'_3$, $u'_3 Q'_4 m'_3 q'_2$, $v'_3 Q'_4 m'_3 r'_2$, le quali si incontrano lungo le curve $u'_3 Q'_4$, $v'_3 Q'_4$, $m'_3 Q'_4$, che, al solito, hanno per proiezione sul triangolo delle concentrazioni le curve segnate con le stesse lettere senza indici.

Separazione secondaria di AD, come si vede, non si incontra nella sezione ARS.

Rispetto alla cristallizzazione terziaria il triangolo base si divide nei campi $R'P'Q'S'$, $R'P'A'$, $P'Q'A'$, $S'Q'A'$: in questi si hanno rispettivamente le separazioni terziarie di CBD , ACD , ACB , ABD, cioè tutte le cristallizzazioni terziarie possibili nel sistema quaternario ABCD.

Nel campo $R'P'Q'S'$ la separazione terziaria di CBD può aversi dopo la secondaria di CD, di CB o di BD a seconda che il miscuglio è compreso rispettivamente dentro $R'P's'$, $s'P'Q'v'$, $v'Q'S'$. Ad ognuno di questi campi corrisponde una superficie di cristallizzazione terziaria rigata: al primo corrisponde una superficie elicoidale con generatrici discendenti dalla orizzontale per s'_3 alla retta $P'_4 R'_4$ poggiate alla curva $s'_3 P'_4$ ed alla verticale per R'; al secondo una superficie cilindrica con le generatrici aventi la direzione $R'S'$ e discendenti dalla orizzontale per s'_3 e v'_3 alla retta $P'_4 Q'_4$ poggiandosi sulle curve $s'_3 P'_4$ e $v'_3 Q'_4$; al terzo una superficie elicoidale con le generatrici che discendono dalla orizzontale per v'_3 alla retta $S'_4 Q'_4$ poggiate sulla curva $v'_3 Q'_4$ e sulla verticale per S'.

Nel campo $R'P'A'$ la separazione terziaria di ACD si può avere dopo la secondaria di CD o di AC a seconda che il miscuglio è compreso nel campo $R'P't'$ o nel campo $t'P'A'$. Ad ognuno di questi campi corrisponde una superficie elicoidale di cristallizzazione terziaria con le generatrici che, partendo dalla orizzontale per t'_3, discendono rispettivamente alle rette $R'_4 P'_4$ e $A'_4 P'_4$ poggiandosi da una parte alla curva $t'_3 P'_4$ e dall'altra l'una alla verticale per R' e l'altra alla verticale per A'.

Nel campo $P'Q'A'$ la separazione terziaria di ABC può aversi dopo la secondaria di CB, di AC o di AB a seconda che il miscuglio si trova rispettivamente in $P'Q'm'$, $P'A'm'$, $Q'A'm'$. Ad ognuno di questi campi corrisponde una superficie di cristallizzazione terziaria rigata: al primo corrisponde una superficie cilindrica con generatrici orizzontali aventi la direzione $R'S'$, poggiate sulle curve $m'_3 P'_4$ ed $m'_3 Q'_4$ e discendenti da m'_3 a $P'_4 Q'_4$; agli altri due campi corrispondono due superficie elicoidali di cui le generatrici discendono dalla retta $A'_3 m'_3$ alle rette $A'_4 P'_4$ e $A'_4 Q'_4$ poggiandosi sulla verticale per A' e rispettivamente sulle curve $m'_3 P'_4$ ed $m'_3 Q'_4$.

Infine nel campo $S'Q'A'$ la separazione terziaria di ABD può aver luogo dopo la secondaria di BD o di BA a seconda che il miscuglio si trova in $S'Q'u'$ o in $u'Q'A'$. A ciascuno di questi campi corrisponde una superficie di cristallizzazione terziaria elicoidale di cui le generatrici discendono dalla orizzontale per u'_3 alle rette $S'_4Q'_4$ ed $A'_4Q'_4$ poggiate alla curva $u'_3Q'_4$ da una parte e dall'altra rispettivamente alle verticali per S' ed A'.

La superficie di cristallizzazione quaternaria è, al solito, un piano che in questo caso passa per P'_4 e Q'_4 e contiene le rette R'_4P_4, $P'_4Q'_4$, $Q'_4S'_4$, $P'_4A'_4$, $Q'_4A'_4$.

Il diagramma dei tempi di arresto della temperatura in corrispondenza dell'eutettico quaternario ha la forma di un tronco di piramide ottenuto a mezzo di un piano tirato per il vertice A' della base e parallelo allo spigolo $R'S'$: la intersezione di questo piano con la faccia della piramide passante per $R'S'$ passa per le verticali per P' e Q'.

Le proprietà delle superficie di cristallizzazione sopra indicate si possono sfruttare per descrivere, nella maniera già esposta in precedenza, le curve singolari del piano delle concentrazioni, mentre il diagramma dei tempi di arresto permette di determinare i punti P' e Q' e quindi anche θ, l'eutettico quaternario.

Non descriviamo, per brevità, le variazioni che si verificano nelle superficie di cristallizzazione con lo spostarsi del piano ARS dallo spigolo BC verso il vertice D. Solo vediamo quale è la forma che il solido di cristallizzazione assume quando il piano sezione prende la posizione $A\varrho\sigma$ (fig. 1), quando cioè taglia una sola superficie di separazione secondaria.

Nel piano sezione si incontrano allora le curve: $\mu\pi$ di intersezione con la sola superficie di separazione secondaria intersecata, $\alpha\theta$, $\beta\theta$, $\gamma\theta$ di intersezione con le superficie coniche aventi per vertice D e per direttrici O_2O, O_3O, O_4O.

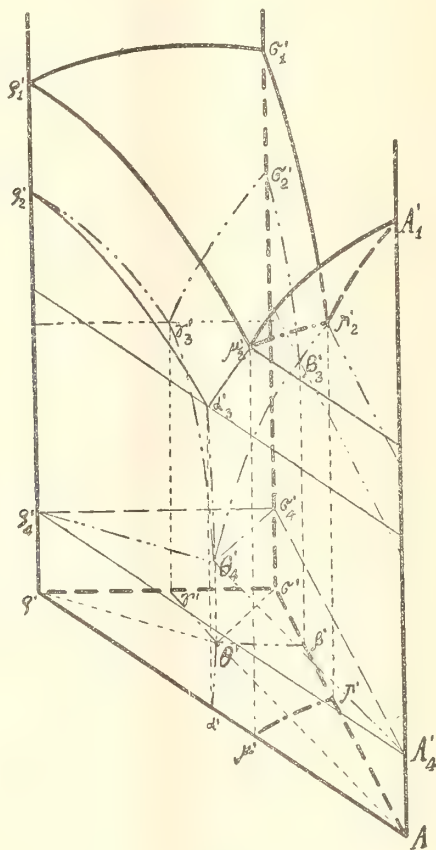
Il solido di cristallizzazione prende l'aspetto della fig. 3. In questo caso si ha solo cristallizzazione primaria di A e di D, e le relative superficie sono $A'_1\mu'_2\pi'_2$ e $\varrho'_1\sigma'_1\pi'_2\mu'_3$: mancano le separazioni primarie di C e di B.

Dopo la separazione primaria di A si ha sempre separazione secondaria di AD: la relativa superficie di cristallizzazione secondaria ha le generatrici che si abbassano dalla orizzontale per μ'_2 fino alla orizzontale per π'_2 poggiandosi alla curva $\mu'_2\pi'_2$ ed alla verticale per A'_1.

Dopo la separazione primaria di D si può invece avere separazione secondaria di DA, di DC e di DB. Presentano la prima i miscugli del campo $\mu'\pi'\beta'\theta'\alpha$, la seconda i miscugli del campo $\alpha'\theta'\gamma'\varrho'$, la terza i miscugli del campo $\gamma'\theta'\beta'\sigma'$. Le relative superficie di cristallizzazione sono $\mu'_2\pi'_2\beta'_3\theta'_4\alpha'_3$, $\varrho'_2\alpha'_3\theta'_4\gamma'_3$, $\sigma'_2\gamma'_3\theta'_4\beta'_3$. Mancano perciò le separazioni secondarie di AC, di AB e di CB.

Rispetto alla separazione terziaria il triangolo delle concentrazioni si può considerare diviso nei campi $A'\theta'\varrho'$, $\varrho'\theta'\sigma'$, $\sigma'\theta'A'$: i miscugli in essi compresi presentano rispettivamente separazione terziaria di ACD, CDB, ABD. Manca la separazione terziaria di ABC.

In $A'\theta'\varrho'$ la separazione terziaria di ACD può aver luogo dopo la secondaria di AD o di CD a seconda che i miscugli sono contenuti nel campo

Fig. 3.

$A'\theta'\alpha'$ o nell'altro $\alpha'\theta'\varrho'$. Ad ognuno di questi campi corrisponde una superficie elicoidale da cui le generatrici si abbassano dalla orizzontale per α'_3 rispettivamente alle rette $A'_4\theta'_4$ e $\varrho'_4\theta'_4$ poggiandosi alla curva $\alpha'_3\theta'_4$ e alle verticali per A' e ϱ'.

In $\varrho'\theta'\sigma'$ la separazione terziaria di CDB può aversi dopo la secondaria di CD o BD a seconda che il miscuglio appartiene al campo $\varrho'\theta'\gamma'$ oppure $\gamma'\theta'\sigma'$. Le relative superficie di separazione hanno le generatrici che partono dalla orizzontale per γ'_3 e si abbassano alle rette $\varrho'_4\theta'_4$ e $\sigma'_4\theta'_4$ poggiandosi

da una parte alla curva $\gamma'_3\theta'_4$ e dall'altra rispettivamente alle verticali per ϱ' e per σ'.

Infine in $\sigma'\theta'A'$ la separazione terziaria di ABD si può avere dopo la secondaria di DB o di DA a seconda che il miscuglio si trova nel campo $\sigma'\theta'\beta'$ o nell'altro $\beta'\theta'A'$. Le relative superficie di separazione hanno le generatrici che, partendo dall'orizzontale per β'_3, si abbassano a $\sigma'_4\theta'_4$ e $A'_4\theta'_4$ poggiandosi da una parte alla curva $\beta'_3\theta'_4$ e dall'altra alle verticali per σ' e A'.

La superficie di cristallizzazione quaternaria è, al solito, un piano che passa per Q'_4 e contiene le rette $A'_4\theta'_4$, $\varrho'_4\theta'_4$, $\sigma'_4\theta'_4$.

Il diagramma dei tempi di fermata eutettica è una piramide col vertice sulla verticale per θ'.

Le linee singolari della sezione $A\varrho\sigma$ si possono ora determinare tenendo presenti le proprietà delle superficie di cristallizzazione finora discusse.

Stabiliti i solidi di cristallizzazione di due sezioni come ARS e $A\varrho\sigma$ si possono conoscere: il punto O, le curve O_2O, O_3O, O_4O, il numero di isoterme che si vuole sulle superficie GO_2OO_4, IO_3OO_4 e quindi anche queste superficie, il tutto operando allo stesso modo che si è indicato parlando delle sezioni fatte con piani passanti per gli spigoli del tetraedro.

La sezione ARS concorre anche a far conoscere le superficie di separazione secondaria MO_1OO_2, HO_1OO_4, LO_1OO_3, perchè essa individua le curve pm, rm, qm che giacciono su queste superficie, e la sezione $A\varrho\sigma$ l'altra superficie NO_2OO_3, perchè individua la curva $\mu\pi$ giacente su questa superficie.

Si vede quindi che anche a mezzo di sezioni fatte con piani passanti per un vertice e parallele ad uno spigolo del tetraedro è possibile arrivare a conoscere il sistema quaternario. Anzi con queste sezioni si giunge allo scopo più speditamente che non con le sezioni descritte nella I Nota, perchè con due sezioni come ARS e $A\varrho\sigma$ si possono determinare — teoricamente almeno — due superficie di separazione secondaria, mentre con due sezioni fatte con piani passanti per uno stesso spigolo veniva a determinarsi una sola di queste superficie.

Vedremo in seguito come si può arrivare a stabilire il diagramma del sistema quaternario operando con sezioni parallele alle faccie del tetraedro.

Chimica. — *Nuovi studî sui gas dei soffioni boraciferi di Larderello* (1). Nota di C. Porlezza e G. Norzi, presentata dal Socio R. Nasini.

In una Nota precedente (2) abbiamo già avuto occasione di esporre alcune ricerche da noi eseguite, in rapporto all'emanazione radioattiva, sul gas di Larderello; in tale Nota abbiamo altresì accennato ai lavori anteriori eseguiti dai professori Nasini, Anderlini, Levi, Salvadori su tale interessante gas, Di questi ultimi va specialmente citata, per quanto riguarda le ricerche attuali da noi intraprese, la prima Memoria sulle emanazioni terrestri italiane (3), nella quale del gas in discorso venne fatto uno studio analitico e spettroscopico, che, dati i mezzi d'indagine allora a disposizione, è assai completo. Però non era ancora stato trovato il metodo di Dewar per la separazione dei gas nobili, nè, per allora, poterono detti autori eseguire stndî con apparecchi a grande dispersione; dati i risultati a cui i citati autori erano giunti e che avremo occasione di rammentare nel corso di questa Nota, per consiglio del prof. Nasini intraprendemmo un nuovo studio di detto gas usando i metodi di ricerca più esatti, oggi conosciuti.

Rammentiamo che tale gas contiene, tra anidride carbonica ed idrogeno solforato, circa il 94 °/₀ di gas assorbibili dalla potassa; e che, quindi, anche quantità relativamente grandi di gas portate in laboratorio, forniscono una quantità di residuo abbastanza piccola. Abbiamo quindi operato l'assorbimento di essi gas sul posto, facendo passare il gas attraverso grandi colonne contenenti soluzione concentrata di potassa e raccogliendolo in un grande gassometro; naturalmente, siccome il gas esce misto a vapore, tra la presa di questo e le colonne si è interposto un serpentino per la condensazione del vapore ed un separatore per lo scarico dell'acqua prodotta. Si riuscì in questo modo a portare in laboratorio più di 200 litri di gas contenenti meno dell'1 °/₀ di anidride carbonica; il gas era chiuso in damigiane il cui riempimento venne effettuato per spostamento d'acqua.

Da analisi preliminari e da successive più esatte da noi eseguite, risulta che il gas non è gran che differente, per composizione, da quello esaminato

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Pisa.

(2) Questi Rendiconti, vol. XX, I sem., pag. 932 (1911).

(3) R. Nasini, F. Anderlini, R. Salvadori, Gazz. Chim. It., vol. XXVIII, I, pag. 100.

dagli autori citati; uniamo qui sotto i numeri da noi trovati e, per confronto, quelli riportati nella Memoria menzionata:

	Nasini, Anderlini e Salvadori	Porlezza e Norzi
Anidride carbonica	92,0	92,2
Idrogeno solforato	2,0	2,0
Metano	1,9	1,78
Idrogeno	2,4	2.45
Ossigeno	0,2	0.18
Residuo	1,5	1,39
	100,00	100,00

Ottenimento dei gas rari. — L'eliminazione dell'idrogeno e del metano venne operata nel solito modo, cioè facendo passare ripetutamente il residuo di gas inerti su ossido di rame rovente. Quanto all'eliminazione dell'azoto, avendo dovuto più volte preparare il residuo di gas nobili, si seguirono diversi metodi: prima il metodo comune col magnesio o col miscuglio Maquenne ($Mg + CaO$); poi il metodo descritto da F. Henrich [1], consistente nel far scintillare il gas con ossigeno facendo formare l'arco ad azoto: una circolazione di potassa assorbe l'ipoazotide formantesi man mano. Benchè questo metodo sia abbastanza rapido, pure non ci è riuscito ottenere con esso buonissimi risultati, causa la mancanza di corrente alternata [2]; abbiamo quindi trovato preferibile l'assorbimento con tornitura di calcio metallico, metodo già usato da Henrich stesso e da Guntz e Bastett [3] per preparare l'argo.

La purificazione finale, allo scopo di togliere le ultime tracce d'azoto rimaste, venne eseguita servendosi di uno dei metodi anzidetti, ma operando a piccola pressione ed estraendo man mano il gas con una pompa a mercurio. In queste condizioni era possibile accertarsi che si estraeva gas senza azoto; bastava mettere (come si è fatto) un tubo di Geissler fra il tubo contenente il calcio e la pompa, ed osservare collo spettroscopio, per accertarsi se il gas che si estraeva era puro o no; ad ogni modo, dopo il Geissler era saldato un robinetto a pozzetto di mercurio, in modo da poter isolare l'apparecchio ove il gas non si fosse manifestato convenientemente puro.

Analisi spettroscopica dei gas rari. — Questa parte delle ricerche venne eseguita basandosi sul noto metodo di Dewar, e per prima cosa si operò il frazionamento dei gas nobili, separando la parte assorbita dal carbone alla temperatura dell'aria liquida da quella che rimaneva libera: a tale scopo si fece passare il residuo ottenuto dopo eliminazione dell'azoto,

(1) Zeit. f. Elektroch., vol. 15, pag. 749 (1909).
(2) Noi abbiamo usato un interruttore Wehnelt.
(3) Bull. soc. chim. [3] 35, 404 (1909).

attraverso serbatoi contenenti carbone di noce di cocco e immersi nell'aria liquida; naturalmente, il carbone veniva prima fortemente scaldato nel vuoto, al fine di eliminare i gas occlusi.

Dopo questo trattamento la parte che rimaneva libera veniva estratta e raccolta in una buretta: la frazione che rimaneva occlusa veniva poi di nuovo liberata riscaldando il carbone, la si estraeva e si raccoglieva a parte.

Col gas di queste due frazioni vennero preparati diversi Geissler, e gli spettri da questi forniti furono studiati sia allo spettroscopio, sia con spettrografo a prismi e a reticolo.

Dalle numerose osservazioni e fotografie eseguite risultò che la parte più leggera (non assorbita dal carbone) è costituita da elio puro senza traccia di neo o di altri gas; la parte più pesante invece (assorbita dal carbone) si dimostrò costituita da argo, anche usando la scarica con condensatori.

Per quanto dunque si riferisce alla presenza dell'argo e dell'elio nel gas in esame, restano confermate le ricerche di Nasini, Anderlini e Salvadori, esposte nel già citato lavoro. A questo proposito dobbiamo osservare che le righe $\lambda = 534, 533, 532$ rimarcate dai predetti autori [1], non compaiono sulle nostre lastre, benchè alla loro identificazione si siano specialmente rivolte le nostre ricerche; forse esse appartengono al secondo spettro dell'idrogeno, il primo spettro del quale era fornito dai tubi di Geissler sottoposti all'osservazione; forse ancora tali linee, essendo assai deboli, sfuggono allo studio fatto con grandi dispersioni. Quanto alla presenza di altri gas rari, possiamo dire che non abbiamo avuto alcun indizio della presenza di neo; per ciò che concerne il cripto e lo xeno noi abbiamo sottoposto il residuo di gas pesanti (assorbiti dal carbone alla temperatura dell'aria liquida) al trattamento con carbone a — 75° (CO_2 solida ed etere) ed abbiamo esaminato spettroscopicamente il gas assorbito con questo mezzo; tale esame non ci ha rivelato nulla di nuovo oltre l'argo. Poichè però secondo i lavori di Ch. Moureu il cripto e lo xeno si devono ritenere presenti in tutte le emanazioni terrestri, ci proponiamo di ritornare in seguito su questo punto usando il metodo di Moureu, cioè facendo operare l'assorbimento dal carbone a — 23° (cloruro di metile bollente).

Determinazione del contenuto in elio. — Dalla Memoria più volte citata risulta come l'elio sia contenuto, rispetto all'argo, nella proporzione del 33 °/₀. Siccome però tale dato è riferito unicamente alla visibilità della $D_3 = 5875$ dell'elio nel miscuglio (come abbiamo notato, non esisteva allora il metodo di Dewar) secondo i dati di Collie e Ramsay [2], abbiamo

[1] Tali righe erano infatti collegate ad una eventuale presenza del coronio ($\lambda = 5303,26$) nel gas in istudio.

[2] Proc. Roy. Soc., 59, pp. 257-270 (1896).

creduto opportuno eseguire una determinazione più esatta; a tale scopo siamo partiti dal miscuglio di argo (completamente purificato nel modo detto) e lo abbiamo sottoposto al trattamento con carbone e aria liquida estraendo e raccogliendo il gas non assorbito; anche qui un tubo di Geissler interposto tra l'apparecchio e la pompa permetteva di riscontrare la purezza dell'elio estratto. Ridotte le letture a 0°, 760 mm. e allo stato secco, si è avuto che 15 cm.³ di miscuglio hanno fornito 5,8 cm. di elio, da cui risulta che detto miscuglio conteneva il 39 % circa di elio. Sebbene questo numero discordi alquanto da quello sopra riportato, dobbiamo ricordare che nel lavoro citato viene asserito che l'elio si trova nella proporzione del 33 % *almeno*.

Il residuo di azoto, argo ed elio viene ad avere, con questo dato, la seguente composizione:

	Nasini, Anderlini, Salvadori	Porlezza e Norzi
Azoto	97,00	97,10
Argo	2,01	1,77
Elio	0,99	1,13
	100,00	100,00

E l'analisi completa del gas viene quindi ad essere rappresentata dai numeri seguenti:

Anidride carbonica	92,2000
Idrogeno solforato	2,0000
Metano	1,7800
Idrogeno	2,4500
Ossigeno	0,1800
Azoto	1,3500
Argo	0,0245
Elio	0,0155
	100,0000

Contenuto in emanazione radioattiva. — La determinazione di questa grandezza fu eseguita in modo analogo a quella già da noi esposta in una Nota precedente (¹) riguardante il tufo radioattivo di Fiuggi. Per le presenti ricerche fu però usato un elettroscopio diverso da quello allora adoperato: e però abbiamo dovuto campionare anche questo. Esporremo brevemente i dati che ci hanno servito a ciò, riferendoci, per quanto riguarda il dettaglio dei calcoli, a quel nostro lavoro. Per la campionatura del nuovo elettroscopio, munito di campana da 9300 cm.³, si usarono gr. 0,0235 di pecblenda al 55 % di uranio metallico; la soluzione in acido nitrico di essa, lasciata

(¹) Questi Rendiconti, vol. XX, I sem., pag. 935 (1911).

a sè per due giorni, ha dato (usando il procedimento di Strutt, già menzionato nella Nota citata) all'elettroscopio una dispersione di 430 volt-ora (detratta la dispersione normale); e siccome in questo tempo la frazione di emanazione prodotta ammonta a circa il 28 % di quella con cui la quantità di radio presente nella pecblenda pesata sarebbe stata in equilibrio radioattivo, risulta che, se detta soluzione fosse stata lasciata a sè per un tempo infinito, avrebbe dato all'elettroscopio una caduta di 1535.5 volt-ora.

D'altra parte, la quantità di radio collegata ai 0.0235 di pecblenda è (assumendo ancora che a 1 gr. di uranio nella pecblenda siano uniti 7.4×10^{-7} gr. di radio) 9.546×10^{-9} gr.; e siccome, secondo i dati di Rutherford (¹), 1 gr. di radio sta in equilibrio radioattivo con 0.6 mm.³ di emanazione, risulta che $0{,}6 \times 9.546 \times 10^{-9} = 5{,}7276 \times 10^{-9}$ mm.³ sarà la quantità di emanazione che dà nel nostro apparecchio la caduta di 1535,5 volt-ora. Allora, ricordando che nello stesso apparecchio il gas naturale dava una dispersione di 12000 volt-ora, ne viene che

$$\frac{12000 \times 5.7276 \times 10^{-9}}{1535.5} = 44.76 \times 10^{-9} \text{ mm.}^3$$

rappresenta la quantità di emanazione contenuta nei 9300 cm.³ (quant'è la capacità della campana dell'elettroscopio) di gas esaminati; in un metro cubo di gas, tale quantità ammonta quindi a

$$44.76 \times 10^{-9} \times \frac{1000}{9.3} = 4.813 \times 10^{-7} \text{ mm.}^3 \text{ circa,}$$

che, ammesso il dato di Rutherford, starebbe in equilibrio radioattivo con $\frac{4.813 \times 10^{-6}}{0.6} = 8.02 \times 10^{-6}$ gr. di radio.

A questo punto dobbiamo osservare che in una loro Nota i professori Nasini, Anderlini e Levi (²) trovano che la quantità di emanazione suddetta ammonta a $1{,}5 \times 10^{-5}$ per m.³ di gas; tale numero viene da essi dedotto per confronto colla radioattività di gas, e colla emanazione sviluppata da soluzioni di bromuro di radio puro.

La differenza, abbastanza grande, risiede però principalmente nel fatto che detti autori adottano il dato di Ramsay e Soddy (³), secondo il quale la quantità di emanazione prodotta da 1 gr. di radio è di 3×10^{-6} mm.³ per secondo, mentre in oggi viene accettato il valore di Rutherford (⁴) che fissa in 1.28×10^{-6} mm.³ per secondo l'ammontare della stessa quantità.

In altra Nota esporremo le deduzioni che si possono trarre dai numeri più sopra riportati ed in ispecie dal rapporto del contenuto in emanazione e di quello in elio del gas in istudio.

(¹) P. Curie, *Traité de Radioactivité*, Paris 1910, vol. II, pag. 165.
(²) Questi Rendiconti, vol. XIV, 2° sem., pag. 70 (1905).
(³) Proc. Roy. Soc., vol. 73, pag. 346 (1904).
(⁴) Phil. May. XVI, 311 (1908).

Citologia. — *Sopra uno speciale corpo cellulare trovato in due orchidee* [1]. Nota del dott. Ioannes Politis di Atene, presentata dal Socio G. Briosi.

In due specie di orchidee, la *Coelogyne Cristata* Lindl. e la *Eria stellata* Lindl. rilevai un fatto che forma oggetto del presente studio.

Coelogyne Cristata Lindl.

Nelle foglie perigoniali, e nel ginostemio di questa specie, si nota in ogni cellula del tessuto epidermico, e di quello immediatamente sottostante ad esso, un protoplasma granuloso, in cui trovansi immersi un nucleo sferico assai voluminoso, degli abbondanti leucoplasti rotondi od ovali, generalmente attivi (con inclusi amilacei) situati preferibilmente attorno al nucleo, e finalmente un corpo il quale, per la costituzione chimica, si allontana da quelli fin'ora riscontrati entro la cellula vegetale.

Tale corpo si distingue per le sue proprietà fisiche ed anzitutto per la speciale e caratteristica rifrangenza di cui è dotato. Nelle cellule vive è sferico, incoloro, di aspetto omogeneo e di dimensioni considerevoli, tanto che a completo sviluppo può raggiungere dimensioni di poco inferiori a quelle del nucleo. Trovasi entro il citoplasma, ora nel mezzo della cellula, ora presso la parete, senza alcun rapporto nè col nucleo nè coi leucoplasti. Ve ne è uno per cellula, raramente anche due o più. Tali corpi trovansi anche nell'epidermide dell'asse fiorale.

Esame microchimico. — Le ricerche furono fatte su materiale fresco. I sottili lembi di tessuto epidermico venivano immersi nei differenti reattivi e poi esaminati al microscopio.

Il corpo presenta le seguenti reazioni:

Nell'alcool assoluto, nell'etere, nel cloroformio, dopo pochi minuti di immersione si scioglie.

Nell'acqua, a temperatura ordinaria, si vacuolizza lentamente ma non scompare.

Si scioglie nel cloruro di sodio al 10 %, nel nitrato di potassio al 10 %, negli alcali e negli acidi diluitissimi.

Colla soluzione di sodio in ioduro di potassio si colora in bruno intenso, mentre nello stesso tempo si vacuolizza e dopo l'apparizione di numerose vacuole scompare.

Coll'uso del reattivo di Millon, a caldo assume un colore roseo.

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto Botanico della R. Università di Pavia.

Facendo agire contemporaneamente sulle sezioni delle soluzioni concentrate di zucchero ed acido solforico (reattivo Raspail), esso si scioglie subito; per conseguenza non si riesce ad ottenere una netta reazione.

Immergendo le sezioni in una goccia di acido nitrico si ottiene una colorazione giallastra.

Col Sudan III, scarlatto R e tintura di alkanna, non si colora.

Col cloruro e con acetato di ferro in soluzione acquosa si ottiene una colorazione bleu-nerastra dopo breve immersione.

Col bicromato di potassa in soluzione concentrata si ha una netta colorazione rosso-bruna.

Coll'acido osmico, in breve tempo si annerisce.

Col carbonato d'ammonio, di potassio, di sodio, si colora in giallo, e col progredire dell'azione del reattivo, si osservano spesso nel suo interno dei granuli o delle sferette numerose dovute a precipitazione. Questi granuli si sciolgono in acqua ed assorbono molti colori di anilina.

Cogli alcaloidi (caffeina, chinina, nicotina, morfina, cocaina, atropina, stricnina e codeina) in soluzione al 2 % si ottengono talvolta scarsi precipitati simili a quelli ottenuti con i carbonati.

Il verde di metile, in soluzione acquosa, viene assorbito con avidità e gli comunica in pochissimo tempo una bella colorazione.

Esaminando le reazioni suaccennate, giungiamo al seguente risultato:

Il Sudan III, lo scarlatto R e la tintura di alkanna non dànno le colorazioni caratteristiche per le sostanze oleose.

Le reazioni ottenute con la soluzione di iodio in ioduro di potassio, col reattivo di Millon e di Trommer, sono quelle stesse, che nella microchimica servono per il riconoscimento delle sostanze proteiche.

L'acido osmico, i sali ferrici, il bicromato di potassio, i carbonati alcalini, gli alcaloidi, ed il bleu di metilene, si comportano precisamente come in presenza di tannino.

Da questo complesso di reazioni si può concludere che nel corpo in esame esistono sostanze proteiche e tanniche, mentre mancano le sostanze oleose.

Colorazioni. — In alcuni lavori del Pfeffer [1] si trova dettagliatamente ciò che riguarda l'assorbimento dei colori di anilina da parte della cellula vivente. Ivi, inoltre, si nota che una sostanza colorante incapace di osmosi, può essere immagazzinata nel succo cellulare a causa della presenza di diverse sostanze. Tra queste sono finora note la fluoroglucina ed il tannino. Quest'ul-

[1] W. Pfeffer, *Ueber Aufnahme von Anilinfarben in lebenden Zellen* (Untersuchungen aus dem botan. Instit. zu Tübingen. Bd. II, pa. 179).
W. Pfeffer *Pflanzenphysiologie*, Bd. 1, 1897.

timo, secondo Pfeffer, determina un accumulo di tutti i colori di anilina assorbibili (eccetto l'acido rosolico).

Avendo io accertato con i molteplici reattivi la presenza di tannino nel corpo in esame, ho creduto utile di riprendere le osservazioni del Pfeffer, adoperando oltre i colori da lui usati, anche altri.

I colori dei quali mi sono servito, sono i seguenti: rosanilina, violetto di genziana, violetto di metile, dahlia, bleu di anilina, verde malachite, verde metile, verde di iodio, tionina, bleu di metilene, safranina, rosso neutro, nigrosina, crisoidina, vesuvina, bruno Bismark, fuxina acida, rosso di rutenio, rosso Congo, verde luce.

Tra queste sostanze coloranti, la rosanilina, il violetto di genziana, il violetto di metile, il violetto dahlia, il verde malachite, il verde metile, il verde di iodio, la tionina, il bleu di metilene, la safranina, il rosso neutro, la crisoidina, la vesuvina, il bruno Bismark, il rosso di rutenio ed il verde luce, possono essere immagazzinati in pochissimo tempo a spese di soluzioni diluitissime nel corpo in questione, senza nessun fissaggio preventivo a causa della presenza in esso di tannino. La nigrosina invece, il rosso Congo ed il bleu di anilina, non possono essere assorbiti neanche in soluzioni concentrate.

Sviluppo. — Il corpo in questione non partecipa ai fenomeni di cariocinesi nelle cellule in divisione dell'asse fiorale in via di sviluppo.

Esso appare per la prima volta in alcune e poi in tutte le cellule come una sferetta piccolissima, estremamente rifrangente la luce, immersa entro il citoplasma ed avvolta spesso da una sostanza finamente granulosa, di natura tannica. Tale sferetta ingrandisce coll'ingrandirsi della cellula ove si trova, ed arrivando al completo sviluppo raggiunge dimensioni poco inferiori a quelle del nucleo.

Più tardi, quando cioè il fiore comincia ad appassire, si osservano sovente in questo corpo dei fenomeni notevoli di degenerazione. Infatti, esso perde la sua forma rotonda, l'aspetto omogeneo, ed assume forme irregolari varie, mentre appaiono in esso delle vacuole numerose che gli dànno un aspetto spugnoso.

Fra queste vacuole, quelle situate alla periferia si presentano spesso sotto forma di bolle che si dilatano come sotto una pressione interna e si rompono. Non è raro vedere due vacuole vicine toccarsi, e dopo la rottura del diaframma di separazione, fondersi in una sola. Finalmente, in seguito alla fusione di molte di queste vacuole, se ne forma una sola grande, limitata da una spessa parete.

Sovente, oltre la formazione della vacuola, si vede che esce fuori da uno, o da più punti della superficie del corpo, una sostanza rifrangente la luce, d'aspetto omogeneo.

Se si fa allora agire una soluzione di iodio in ioduro di potassio, si possono distinguere due sostanze che si comportano diversamente; una interna,

che si colora in bruno intenso, ed un'altra periferica, che assume una colorazione gialla. Nella parte centrale si riscontrano talvolta dei granelli di dimensioni variabili.

Riassumendo, osserviamo: che il corpo in questione presenta una forma rotonda, una struttura omogenea e si colora in bruno colla soluzione di iodio in ioduro di potassio. Degenerando, esso si vacuolizza, la sua forma diventa irregolare ed in esso, col reattivo accennato, si possono osservare due distinte sostanze.

Eria stellata, Lindl.

Nelle foglie di questa specie, in ogni cellula dell'epidermide e del sottostante parenchima, si nota, entro il citoplasma, oltre al nucleo e ai leucoplasti che si trovano situati, preferibilmente, attorno ad esso, un corpo sferico, incoloro, fortemente rifrangente la luce e che presenta le seguenti reazioni:

Trattato con una soluzione di iodio in ioduro di potassio esso si colora in giallo, od in giallo bruno, a seconda del grado di concentrazione della soluzione.

Cogli alcali concentrati o diluiti si dissolve e scompare rapidamente.

Coll'acido solforico e con gli altri acidi minerali concentrati diventa invisibile dopo breve immersione.

Nell'acqua, a temperatura ordinaria, si vacuolizza molto lentamente, ma non scompare.

Nelle soluzioni saline di cloruro di sodio, solfato di potassio e cloruro d'ammonio, dopo 24 ore esso appare come un vacuolo limitato da una spessa parete. Questa non si scioglie nè in alcool, nè negli acidi acetico, solforico e cloridrico diluiti.

Coll'uso del reattivo di Millon si ottiene, tanto a freddo quanto riscaldando leggermente, una reazione molto netta.

Infatti, immergendo delle sezioni tangenziali alla superficie superiore od inferiore, in una goccia del reattivo, il corpo, conservando la forma primitiva, assume una colorazione rossastra, che dopo leggero riscaldamento del preparato, diventa di un rosso mattone intenso.

Colle sostanze coloranti specifiche dei grassi (bleu di chinoleina, Sudan III, Scharlach R, e Nilblau-sulphat) non si ottiene nessuna colorazione; si ha, invece, un'importante reazione adoperando l'acido osmico all'1 %. Trattando delle sezioni simili alle precedenti con questo reattivo, gran parte dei corpi in questione si annerisce totalmente, mentre taluni presentano una parte interna nera dovuta ad una sostanzn tannica ed una esterna periferica incolora e rifrangente. Questa, colla soluzione di iodio in ioduro di potassio, si tinge in giallo-bruno, presenta tutte le altre reazioni speciali delle sostanze proteiche, ed è perciò da considerarsi come formante un involucro plasmatico in cui la sostanza tannica è inclusa.

Tale involucro, nei preparati fissati in alcool e poi trattati con un miscuglio di fuxina e verde di metile, appare granuloso, distintamente tinto in rosso.

Il corpo in esame, inoltre, a causa del tannino che contiene, si colora in bruno-rossiccio col bicromato di potassio in soluzione concentrata, in azzurro nerastro coll'acetato o col cloruro ferrico, in bruno con acido cromico all'1 %; in giallo cogli alcali e coi carbonati alcalini. Esso infine assorbe molti colori di anilina senza nessun fissaggio preventivo. Dall'assieme di queste osservazioni è evidente che questo corpo consta di due sostanze, e cioè di una sostanza proteica e di una tannica.

Oltre il corpo accennato è notevole, che vicino ad esso, le cellule epidermiche e quelle del sottostante parenchima, possono contenere nei loro protoplasti dei numerosi corpuscoli sferici isolati od in gruppi dotati anche di movimento browniano. Essi sono quasi invisibili nelle soluzioni indifferenti, e si possono osservare solo in sezioni trattate con adatti reattivi.

Coll'acido osmico infatti essi si anneriscono; col bicromato di potassio e coll'acido cromico diventano di un bruno intenso; coll'acetato e col cloruro di ferro si tingono in azzurro oscuro; mostrano dunque tutte le reazioni del tannino ed è quindi probabile che si trovino in rapporto col corpo in esame e che rappresentino prodotti della sua attività.

Origine e significato morfologico e biologico. — Il protoplasto nel corso della sua attività funzionale, come è noto, produce spesso per neoformazione dei corpi molto importanti; al qual gruppo appartiene, come risulta dalla storia dello sviluppo sopra descritta, anche questo in questione.

Per quanto riguarda il significato morfologico, il modo di moltiplicarsi, la composizione chimica, ed i caratteri morfologici che tale corpo presenta, escludono che esso abbia qualche attinenza coi cromatofori; però credo che specialmente per la presenza del tannino sia da considerarsi affine ai cianoplasti [1] e alle vescicole di tannino dai quali si distingue per le reazioni delle sostanze proteiche che esso mostra molto evidenti e per l'ufficio biologico speciale che gli sarebbe affidato.

Per quanto concerne quest'ultimo, ho cercato di studiare se questo corpo, avendo per sede le cellule epidermiche e contenendo tannino, non abbia lo scopo di proteggere gli organi in cui si trova dal morso delle lumache, ma i risultati che ottenni furono completamente negativi, poichè le lumache mangiarono le foglie di *Eria stellata* e gli assi fiorali di *Coelogyne Cristata* che vennero loro somministrati.

[1] I. Politis, *Sopra speciali corpi cellulari che formano antocianine* (Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XX, serie 5ª, 1911, pag. 828.

Conclusioni. — In due Orchidee: la *Eria stellata* e la *Coelogyne Cristata*, riscontrai la presenza di uno speciale corpo cellulare, che fin'ora non era stato descritto da nessun Autore. Esso si forma per neoformazione dal protoplasto; presenta le reazioni delle sostanze proteiche e quelle del tannino; non scompare durante la vita delle cellule in cui si trova; non serve come organo di difesa contro il morso delle lumache.

Quale azione biologica esso eserciti, mi è per ora ignoto.

E. M.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª TRANSUNTI.
2ª MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — RENDICONTI *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XX. (1892-1911). 2° Sem. Fasc. 7°.
RENDICONTI *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XVIII. (1892-1911). Fasc. 1°-4°.
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VIII. Fasc. 14°.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un **semestre**.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*

ULRICO HOEPLI. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 1° ottobre 1911.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsa*

Abbonamento pos

Pubblicazione bimensile. *Roma 15 ottobre 1911.* **N. 8.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XX.° — Fascicolo 8°

2° Semestre.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 15 ottobre 1911.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei: qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell' art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all' autore. - *d*) Colla semplice proposta dell' invio della Memoria agli Archivi dell' Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell' ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 15 ottobre 1911.

Fisiologia vegetale. — *Della probabile funzione degli olii essenziali e di altri prodotti volatili delle piante, quale causa di movimento dei succhi nei tessuti viventi.* Nota del Corrispondente ITALO GIGLIOLI.

Nello studio della complessa questione del movimento dell'acqua nelle piante, e generalmente nei tessuti degli organismi viventi, non si è finora data importanza all'azione delle sostanze volatili, in particolare degli olii essenziali, tanto largamente diffusi nel regno vegetale.

Le osservazioni di Hofmeister, fin dal 1867, sopra l'assorbimento degli olii essenziali nelle membrane cellulari, con spostamento di acqua, come in particolare egli osservava nel caso dei granuli di polline, restarono osservazioni trascurate e non comprese (¹).

Più ancora, gli svariati esperimenti fatti da Raph. Dubois, nel 1886, sulla influenza dei vapori anestesici sopra i tessuti viventi, avrebbero dovuto molto suggerire. Ma le ricerche dell'insigne fisiologo di Lione, pur ricordate in un suo libro del 1898 (per magistralmente chiarire le relazioni fra l'acqua ed il protoplasma vivente), restarono lettera morta per gl'indagatori della vita delle piante. Di queste ricerche di Dubois, dal punto di vista della funzione degli olii essenziali e dei vapori organici nelle piante, non è fatto cenno nei più importanti trattati di Fisiologia vegetale; nè delle sue ricerche

(¹) Hofmeister, *Lehre von der Pflanzenzelle*, 1867, pp. 266, 238: citato da Arthur Heller, *Ueber die Wirkung ätherische Oele und einiger verwandter Körper auf die Pflanze. Inaug. Diss.* München, 1903 (Flora, 1904, Bd. 93, Heft I).

si tien conto dagli sperimentatori più recenti sopra questo argomento, o sopra argomenti che con questo sono connessi (1).

Anche nei recenti studî di Adrian Brown, nel 1909, sull'azione selettiva delle membrane vegetali, di L. Guignard, di Mirande, e quelle di Heckel, sulla azione di anestesici sulle piante, nel 1909 e nel 1910 e 1911, e le esperienze in particolare suggestive di Henry E. Armstrong ed E. Frankland Armstrong, nel 1910, sulla funzione degli ormoni nel regolare il metabolismo delle piante, questa azione delle sostanze volatili, ed in ispecie degli olii essenziali, sul muoversi dei succhi non è sufficientemente apprezzata: benchè in varie di queste esperienze, specialmente di Mirande e di Heckel, si notino trasudamenti, ma senza che il fenomeno sia in modo particolare considerato e commentato, dal punto di vista dell'azione fisiologica delle sostanze volatili vegetali (2).

(1) Raph. Dubois, *Influence des vapeurs anesthésiques sur les tissus vivants*. C. R. de l'Acad. d. Sc. t. 102 (1886) p. 1300. Ivi Dubois osserva di avere già pubblicato una serie di note sotto il titolo *Action des vapeurs de quelques liquides organiques neutres sur la substance organisée*, nei Comptes Rendus de la Soc. de Biologie.

Queste importanti esperienze vengono esposte nel trattato: Raph. Dubois, *Leçons de Physiologie générale et comparée*, Paris, 1898, nel capitolo *Du rôle de l'eau dans les fonctions de nutrition, de réproduction et de relation*.

Di queste esperienze di Dubois non vi è cenno nella *Pflanzenphysiologie* di W. Pfeffer, nè nella sua ultima edizione tedesca (Leipzig, 1904), nè nella traduzione inglese, edita ed annotata da Alfred J. Ewart (Oxford, 1906).

Neppure Czapek, *Biochemie der Pflanzen*, Jena, 1905, ricorda queste importanti esperienze del Dubois. Quelle di Hofmeister restano dimenticate anche nella monografia di Hugo De Vries, *Ueber einige Nebenprodukte des pflanzlichen Stoffwechsels*, pubblicata in Thiel's Landw. Jahrbücher, X, 1881, pag. 687.

Gli esperimenti di Dubois restano pure ignorati anche nelle due più recenti monografie sulla funzione degli olii essenziali nella pianta: la già citata dissertazione di A. Heller all'Università di Lipsia e quella di Carl Detto, *Ueber Die Bedeutung der aetherischen Oele bei Xerophyten*. Inaug. Diss. Univ. Jena, München, 1903.

(2) Adrian J. Brown, *Selective Permeability of the Coverings of the Seeds of Hordeum vulgare, var. coerulescens*. Proc. Roy. Soc. 1909, 81 B. 82-93. Journ. Chem. Soc. 1909. Abstr. II, pag. 386. Brown osservò che l'acetato etilico favorisce il passaggio dell'acqua nei semi di orzo.

L. Guignard, *Influence de l'anesthésie et du gel sur le dédoublement de certains glucosides chez les plantes*. C. R. de l'Acad. d. Sc. t. 149, 1909, pag. 91. L. Guignard è il solo che ricordi le esperienze anteriori di R. Dubois.

Marcel Mirande, *Infl. exercée par certaines vapeurs sur la cyanogénèse végétale*. C. R. de l'Acad. d. Sc. t. 149, 1909, pag. 140.

M. Mirande, *De l'action des vapeurs sur les plantes vertes*. C. R. de l'Acad. d. Sc. t. 151, 1910, pp. 481 e 949.

L. Maquenne et Demoussy, *Sur le noircissement des feuilles verts*. C. R. de l'Acad. d. Sc. t. 149, 1909, pag. 960.

Ed. Heckel. *Infl. des anesthésiques et du gel sur les plantes à coumarine*. C. R. de l'Acad. d. Sc. t. 149, 1909, pag. 829; t. 151, 1910, pag. 129; t. 152, 1911, pag. 1825.

Dai fatti che io ho potuto osservare, mi sembra che resti dimostrata la importante azione degli olii essenziali e di piccole quantità di altre sostanze volatili nel muovere l'acqua nei tessuti viventi. Nello stesso tempo si rende manifesta, in modo differente da quanto fino ad oggi è stato creduto, la funzione degli olii essenziali nella vita e nella difesa delle piante.

H. E. Armstrong ed E. Frankland Armstrong, proseguendo le ricerche di L. Guignard e di M. Mirande, hanno indagato l'azione di parecchie sostanze nell'indurre lo sviluppo dell'acido cianidrico nelle foglie del lauroceraso, accentuando il fatto che in questo riguardo sono attivi varî composti volatili, poco solubili nell'acqua; e che nel risvegliare l'attività enzimica e lo svolgimento dell'acido prussico, questi composti inducono nelle cellule vegetali accumulazione di acqua. Gli Armstrong adottano il termine *ormone* (*hormone*), già introdotto da Starling nella fisiologia animale, per le sostanze che, attraversando facilmente le membrane delle cellule, risvegliano e quasi dirigono l'attività degli enzimi, cagionando mutamenti di pressioni osmotiche e consequentemente movimenti di acqua ed alterazioni nella turgescenza. In particolare attivi in quest'azione ormonica, o di eccitazione, sarebbero, nelle esperienze degli Armstrong, gl'idrocarburi volatili, come il benzene ed il toluene, come pure il solfuro di carbonio, il cloroformio, l'acetone, la canfora, molti eteri, aldeidi, fenoli. L'*anidrofillia*, o poca solubilità nell'acqua, accompagnerebbe, secondo gli Armstrong, la funzione di ormone; ed essi con suggestiva ipotesi cercano di spiegare l'attività ormonica nella disintegrazione che sarebbe portata nella compagine delle membrane cellulari e del protoplasma. La quale disgregazione consisterebbe principalmente nell'intaccare il collegamento fra l'acqua e le particelle solide nelle membrane, cagionando movimento e passaggio di acqua [1].

P. Guérin, *L'action des anesthésiques, du froid et des rayons ultra-violets sur certaines plantes.* Revue Scientifique, 24 dec. 1910, pag. 804.

Anche Pougnet, nello studio dell'azione delle radiazioni ultraviolette sopra i gusci freschi di vainiglia, azione molto analoga, per alcuni riguardi, a quella degli anestesici, osserva che i gusci s'imperlavano esternamente di goccioline acquose limpide: Jean Pougnet, *Action des rayons ultra-violets sur les gousses vertes de vanille.* C. R. de l'Acad. d. Sc., t. 152, 1r mai 1911, pag. 1184.

Henry E. Armstrong and E. Frankland Armstrong, *The Function of Hormones in stimulating Enzymic Change in relation to Narcosis and the Phenomena of Degenerative and Regenerative Change in Living Structures.* Proc. Roy. Soc., 1910, *82*, B. pp. 588-602.

H. E. Armstrong and E. F. Armstrong, *The Function of Hormones in regulating Metabolism.* Annals of Botany, vol. XXV, April 1911, pp. 507-519. Vedasi anche: A. E. Vinson, *The Stimulation of Premature Ripening by Chemical Means.* The Journ. of the American Chemical Society, vol. XXXII, Febr. 1910, p. 208.

(1) Sono esperienze e vedute, queste degli Armstrong, che in parte collimano con quelle, del 1886, di R. Dubois. Il quale sperimentando sui trasudamenti cagionati da al-

La ipotesi alquanto complicata degli Armstrong fa pensare che forse l'azione delle sostanze volatili potrebbe più direttamente spiegarsi nei mutamenti della tensione superficiale dell'acqua contenuta nella massa protoplasmatica e nei suoi involucri. Qualunque sia la sua struttura e consistenza, e qualunque la natura dei costituenti solidi. una membrana in organismo vivente è costituita essenzialmente da corpuscoli solidi ravvolti e separati da strati sottilissimi di acqua, in contatto con aria, od altre sostanze gasose. I meati attraverso le membrane sono costantemente tappezzati da veli tenui di acqua, variamente aderenti al sottostrato solido e fra di loro, e variamente esposti all'azione dei gas e delle sostanze volatili sempre contenute nei tessuti. Le sostanze che arrivando nei meati delle membrane alterano la tensione superficiale dell'acqua che ne riveste le pareti, cagioneranno movimenti e spostamenti in questa acqua, permetteranno lo scivolamento di straterelli di acqua sopra altri strati acquosi, inducendo così il passaggio di masse di acqua assieme con sostanze disciolte.

Sono le sostanze volatili, in particolare quelle poco solubili nell'acqua, che meglio si addentrano nei meati delle membrane cellulari e nell'intreccio del protoplasma: modificando la permeabilità non solo a masse di acqua, ma aprendo la via al passaggio di particolari sostanze disciolte: donde il risveglio di reazioni chimiche, o di una catena di reazioni chimiche, dalle quali nuovi movimenti e nuovi richiami di acqua necessariamente conseguono.

Con semplici esperienze è facile osservare quanto piccole quantità di sostanze volatili possano influire sui movimenti e sullo sgretolamento di sottili strati acquosi, a cagione dei mutamenti indotti nella tensione superficiale. Se una pellicola di acqua saponosa si distende in un cerchietto di filo metallico, essa potrà persistere per un certo tempo, variabile alquanto per cause differenti, ma riducibile ad una durata abbastanza costante quando le condizioni sono mantenute sufficientemente costanti. Basta, però, fare agire sulla superficie tesa e lucente di una di queste pellicole, mantenuta in posizione orizzontale, qualche sostanza volatile, per vedere la superficie incresparsi con movimenti ed ondulazioni, seguite da manifestazioni cromatiche indicanti mutamenti di spessore; i quali mutamenti presto portano alla disgregazione ed al collasso della membrana acquosa. Nelle pellicole di acqua saponosa è naturale che l'anidride carbonica debba esercitare una rapidis-

---

cuni vapori organici sopra le piante, spiega che questi vapori « hanno la proprietà di penetrare nella intimità dei tessuti, sostituendosi, senza mutare la forma colloidale del protoplasma, all'acqua che i tessuti normalmente contengono ». Il Dubois sperimentò allora con pochi vapori organici, il cloroformio, il benzene, il solfuro di carbonio, l'etere, l'alcole, da lui così ordinati in ragione decrescente di attività. Il Dubois ricorda, a questo proposito, le vecchie osservazioni di Th. Graham sulla sostituzione dell'acqua negli idrogeli, con formazione di alcologeli e di etero-geli.

sima azione disgregante. In alcune mie prove, mentre una pellicola mantenuta in condizioni normali durava in media 35 secondi, la rottura era quasi istantanea, od avveniva dopo 4 o 5 secondi, quando sulla pellicola si lasciava fluire, da una provetta, dell'anidride carbonica. In queste prove comparative, la sostanza volatile di più rapido effetto, fra quelle sperimentate, fu l'anidride carbonica; ma rapida pure è l'azione dei vapori del solfuro di carbonio; ai quali farebbero seguito, in decrescente ordine di rapidità, i vapori di etere, di cloroformio, di formaldeide.

Le essenze che si producono nelle piante sono quasi tutte, allo stato di vapore, eccitatrici di una membrana acquosa, benchè in grado differente. In poche prove preliminari, che richiederebbero maggior rigore nel mantenere costanti le varie condizioni esterne che agiscono sulla durata di una pellicola di acqua saponosa, più particolarmente attive, in ordine decrescente, si mostrarono i seguenti olii essenziali: di canfora, di origano, di geranio, di eucalipto, di bergamotto, di senape, di rosmarino, di *Gaultheria procumbens*. Basta avvicinare ad una pellicola di acqua saponosa un batuffoletto di cotone intriso con essenza, per vedere la rapida azione dei vapori organici nel suscitare correnti nella sottile massa di acqua, risvegliando le iridiscenze annunziatrici di completa disgregazione. Le condizioni chimiche dell'essenza dovranno molto influire sulla rapidità di quest'azione. Così, di due campioni di olio di canfora, l'uno proveniente dalla distillazione delle foglie del *Cinnamomum Camphora* crescente nell'Orto botanico di Pisa, e l'altro un prodotto giapponese, della Ditta Schimmel di Miltitz, l'essenza di canfora italiana si mostrò più attiva che la essenza giapponese; la ragione di questa differenza è forse da cercarsi nel fatto che la essenza italiana, assai più che la giapponese, dava le reazioni caratteristiche di una speciale attività ossidante. Vi sono poi alcune essenze e sostanze volatili che si mostrerebbero molto inerti nell'azione dei loro vapori sopra una pellicola di acqua saponosa: tali l'essenza di verbena, il tetracloruro di carbonio, il benzene.

Similmente, senza dubbio per mutamenti nella tensione superficiale di pellicole d'acqua, i vapori organici possono cagionare movimenti abbastanza vistosi nell'acqua fissata capillarmente nei meati di un terreno. Sperimentando con della cenere vesuviana finissima, la quale aveva assorbito il 37.33 $^0/_0$ del proprio peso di acqua, mantenuta immobile per capillarità, bastava esporre la massa umida all'azione dell'aria cloroformizzata per veder fluire e separarsi dalla cenere una quantità di acqua corrispondente al 1.26 $^0/_0$ del peso della cenere.

Sperimentando con della sabbia grossolana d'Arno, molto poco omogenea, e costituita in grande parte da frammenti di conchiglie fossili, ne saturai 100 grammi con acqua. L'acqua assorbita capillarmente, e non più lasciata percolare, pesava gr. 35. Bastava esporre la sabbia al cloroformio perchè in

poco tempo circa un terzo di quest'acqua, cioè gr. 10.9, avesse fluito dalla massa di sabbia.

Sperimentando ancora con due porzioni, ciascuna di 150 gr., di sabbia molto fina ed omogenea dell' Arno, feci assorbire rispettivamente alle due porzioni 46 gr. e 47 gr. di acqua, mantenuti persistentemente immobili nella massa di sabbia. Le due porzioni di sabbia, sostenute in appositi imbuti, si posero in due differenti recipienti chiusi; la sabbia che conteneva 46 gr. di acqua fu esposta ai vapori di cloroformio, mentre la sabbia che conteneva 47 gr. di acqua si lasciò nell'aria normale. Dopo quasi 6 ore, la sabbia cloroformizzata aveva lasciato percolare gr. 3.1 di acqua, mentre l'altra sabbia, che pur aveva un grado maggiore di acquosità, lasciò percolare appena gr. 0.1.

L'azione dei vapori di cloroformio, o di altri vapori organici, entro una massa di terra imbevuta coll'acqua, è relativamente piccola e deve manifestarsi con lentezza; poichè la superficie acquosa sulla quale agiscono i vapori organici è molto piccola in rispetto alla grande massa di acqua contenuta nel terreno. Ben differenti dovrebbero essere le condizioni nel caso dell'acqua contenuta in un tessuto cellulare, dove l'acqua non riempie mai completamente l' interno delle cellule e gli spazî intercellulari, l'aria ed i gas potendosi liberamente inframmettere, passando da spazio in spazio, ed agendo in poco tempo sopra una larga superficie liquida. Non è sorprendente, adunque, che nei tessuti degli organismi viventi, ed in particolare nei tessuti delle piante, i vapori organici, quali sono le essenze, possano grandemente influire sui movimenti dell'acqua.

Va pure considerato che in un tessuto vivente la quantità d'acqua è esuberante, trovandosi in condizioni di facile rinnovamento: tali da permettere ai vapori organici di agire sulla tensione superficiale e muovere l'acqua nelle cellule e attraverso le membrane. Sperimentando con sabbie, sature di acqua, abbiamo visto come i vapori di cloroformio possano subito e facilmente spostare una frazione non indifferente dell'acqua assorbita. Nella finissima sabbia vesuviana, l'acqua subito spostata, per effetto del cloroformio, era del 3.39 % di tutta l'acqua immobilizzata nella massa sabbiosa. Nella sabbia fina d'Arno, l'acqua resa fluente dal cloroformio era del 6.73 % dell'acqua totale. E nella sabbia grossolana e poco omogenea, dove i vapori di cloroformio potevano più profondamente insinuarsi nella massa di sabbia e di frammenti di conchiglie, l'acqua subito spostata per azione del cloroformio raggiunse il 31.14 %, cioè circa un terzo di tutta l'acqua presente. Quanto più numerosi e relativamente spaziosi sono i meati e le camere di aria nel terreno, e tanto più potentemente e prontamente agiranno sull'acqua capillare i vapori organici ed insolubili. Ma dopo il primo spostamento di acqua (quando non si muti lo stato di aggregazione della sabbia) l'azione del vapore organico si arresta; ed invano si faranno agire nuove quantità di clo-

roformio sulla superficie della sabbia; e questa potrà conservarsi per molti giorni in ambiente cloroformizzato, senza che dalla sabbia cada una stilla di acqua. Ma se nella sabbia si trovasse modo di ripristinare l'acqua prima perduta, basterebbe un nuovo influsso di vapore di cloroformio per cagionare spostamenti nell'acqua fissata negl'interstizii della sabbia. Ora, nei tessuti viventi siamo appunto in queste condizioni: che il continuo risveglio di potenti azioni osmotiche, suscitate anche per azione indiretta degli stessi olii essenziali che prima hanno mosso l'acqua, richiama nelle cellule e nelle membrane nuove provviste di acqua, facili ad essere ancora spostate da ogni nuovo influsso di vapori organici.

L'azione degli olii essenziali, nel cagionare nei tessuti viventi movimenti di acqua, va considerata come duplice: cioè diretta ed indiretta. L'azione diretta e prima è quella nella quale l'acqua è fatta fluire da mutamenti nella sua tensione superficiale. Da questo primo movimento di acqua, o per meglio dire, dei succhi contenenti enzimi, o sostanze alterabili dagli enzimi, nascono reazioni enzimiche; nelle quali reazioni, particolari sostanze vengono a decomporsi, cagionando un aumento nelle pressioni osmotiche e richiamando nuovo afflusso di acqua. In quest'ultimo caso abbiamo l'azione indiretta degli olii essenziali nel cagionare movimento di acqua. La quale azione indiretta pone le cellule e le membrane in condizioni favorevoli per rispondere con nuovi movimenti di acqua all'azione di nuove quantità di vapori organici.

Nelle decomposizioni enzimiche che hanno luogo mercè la prima azione diretta dei vapori organici, si producono quasi sempre delle sostanze volatili, tale essendo la origine di molti olii essenziali. Di modo che la prima azione diretta di richiamo di acqua, non solo induce una azione che fa accumulare nuove provviste di acqua, ma genera quelle sostanze stesse che nuovamente metteranno in moto l'acqua che si viene accumulando. Già precedentemente ebbi occasione di esporre all'Accademia dei Lincei delle esperienze dimostranti che l'accumulazione di acqua nei tessuti vegetali si connette, in molti casi, con azioni enzimiche [1].

Gli esperimentatori, che in questi ultimi tempi si sono occupati dell'azione dei vapori organici sulle piante viventi, hanno considerato in modo troppo esclusivo i fenomeni chimiei che da questa azione derivano: quali l'annerimento dei tessuti e lo sviluppo di speciali composti, come dell'acido cianidrico nelle piante cianogenetiche, della essenza di senape in varie crucifere, della cumarina in altre piante. Ma questi investigatori, pure notandolo in qualche caso, non hanno dato importanza al fenomeno costante e

[1] I. Giglioli ed A. Quartaroli, *Della probabile azione enzimica nel promuovere accumulazioni di acqua e pressioni osmotiche nei tessuti vegetali*. Rendiconti della R. Accad. dei Lincei, vol. XVI, 21 aprile 1907.

principale e più diretto: cioè, al movimento dei succhi indotto dal cloroformio, dall'etere e dagli anestesici in generale. Vi è stato in queste ricerche il preconcetto dell'anestesia, cioè dell'azione patologica dei vapori organici sopra il protoplasma; e non si è tenuto conto che l'azione potente, e certamente letale nei suoi ultimi effetti, del cloroformio, dell'etere e di altri vapori, è simile all'azione degli olii essenziali, così universalmente sparsi negli organi delle piante, e che accompagnano costantemente non la dissoluzione e la morte del protoplasma, ma i fenomeni di maggiore e più complessa attività vitale.

Nelle ricerche biologiche, non bisogna dimenticare che ogni fenomeno patologico è dovuto all'esagerazione, od allo squilibrio, di fenomeni fisiologici. E se noi, per comodità e necessità di studio, dobbiamo isolare ed accentuare particolari azioni, in modo che l'effetto loro si esageri, diventando patologico, dobbiamo pur sempre salire alle fonti fisiologiche di quelle stesse azioni, quando esse brevemente si svolgono, e quando azioni differenti reagiscono e reciprocamente si vanno coordinando e molcendo. La mente e le indagini degli sperimentatori si sono troppo soffermate al cloroformio ed all'etere. Tali studî dovrebbero condurre principalmente a considerare le sostanze organiche volatili che effettivamente e costantemente presiedono in tanta parte ai fenomeni vitali delle piante, e che queste producono in quantità non indifferenti, a spese di quantità ben maggiori del materiale meno carbonioso che serve per l'alimentazione e la costruzione dell'organismo vegetale.

In molte e svariate esperienze, con piante inferiori e superiori, e con varie parti di piante, ho potuto osservare che la costante azione, non solo del cloroformio, del benzene, del toluene e di molti altri prodotti artificiali, ma di grande numero di olii essenziali e di prodotti affini, è di aumentare nei tessuti la *succosità*, facendo uscire l'acqua dalle cellule, e facendo filtrare il succo vegetale attraverso membrane che usualmente a questo succo sono impermeabili. In tutti i molti casi da me osservati, i trasudamenti sono di *succo* limpido, e non di sola acqua, poichè questa contiene disciolti zuccheri ed altre sostanze, fra le quali enzimi. Dimodochè, sotto la influenza degli olii essenziali, non solo si sposta nelle piante l'acqua, ma si spostano ancora sostanze facilmente soggette all'idrolisi, assieme con enzimi capaci di idrolizzare e scindere in più semplici i composti complessi. Si cagionano così nuovi richiami e movimenti di acqua.

Se del lievito di birra, compresso ed asciutto, quale si trova nel commercio, viene esposto all'azione del cloroformio, o dell'essenza di eucalipto, o dell'essenza di canfora, o della canfora, il lievito in poche ore si fa tutto molle e succoso; e se si aspetta per qualche giorno, la succosità diventa tale da permettere la filtrazione del succo attraverso la carta, od attraverso la porcellana porosa. Osservando al microscopio, le cellule del lievito appaiono

intatte ma rimpicciolite. Il succo limpido, spesso di colore ambraceo, che si raccoglie colla filtrazione, contiene la zimasia; ed è capace di risvegliare, in un tempo più o meno lungo, la fermentazione alcolica in una soluzione di saccarosio, o di glucosio. Accenno qui solamente a questo importante fatto, di grande interesse fisiologico, e forse anche di futuro interesse tecnico, trattandosi di un argomento sul quale intendo in seguito di ritornare. Solo osservo che col metodo da me trovato, mercè l'azione del cloroformio e degli olii essenziali, è ben più facile estrarre la zimasia dal lievito che col metodo originariamente usato da Ed. Buchner; e più sicuramente si ottiene la zimasia con questo mio metodo che con quello recente di Lebedeff, della macerazione, senza che al lievito asciutto e compresso del commercio sia necessario aggiungere acqua (1).

Passando a funghi superiori, si osservano fenomeni analoghi; e si ha un metodo nuovo, che bene promette per lo studio della composizione, della tossicità e delle altre proprietà del succo fungino. Esponendo per poche ore un *Boletus* all'azione del cloroformio (e similmente agirebbero senza dubbio gli olii essenziali), i tessuti presto si rammolliscono, trasudando un liquido limpido, ricco di sostanze organiche.

Qualunque organo di una pianta superiore, se esposto al cloroformio, od agli olii essenziali, quando contenga una sufficiente provvista di acqua, aumenta in succosità; e finisce, se l'azione dura sufficientemente, col lasciar trapelare all'esterno i succhi già travasati nell'interno dei tessuti.

Nei semi asciutti, il trasudamento di acqua non si osserva, perchè troppo scarsa (circa il 15 %) è la provvista di acqua. Ma che anche in questo caso estremo vi sia movimento intracellulare di succhi, è reso palese dal lento manifestarsi di speciali azioni enzimiche. Così, sperimentando con semi intatti di albicocco (tolti dal guscio) ed esponendoli per più giorni all'azione dei vapori di cloroformio, di essenza di eucalipto, di canfora solida (mescolata con essenza di canfora), ebbi in tutti i casi produzione di gas acido cianidrico, dimostrata dalle cartine picro-sodiche di Guignard. Questo sviluppo di acido cianidrico è accompagnato da mutamento di colore nei semi, e con un lieve rigonfiarsi che facilmente cagiona la rottura della sottile buccia. Nei semi di albicocco lasciati nell'aria ordinaria, come pure nei semi esposti

(1) Lebedeff, *Extraction de la zymase par simple macération*. C. R. de l'Acad. d. Sc. Paris, t. 152, 3 janv. 1911, pag. 49; E. Kayser, *Sur le suc de lévure de bière*. Ibid. t. 152, 8 mai 1911, pag. 1279.

Se il significato delle prime osservazioni di Hofmeister nel 1867, e più ancora delle esperienze di R. Dubois del 1886, si fosse compreso, estendendo le osservazioni al lievito, si sarebbe anticipato di molti anni la scoperta della zimasia, fatta da E. Buchner nel 1897. È noto quanto affannosamente, negli ultimi mesi della sua vita, nel 1877, Claude Bernard lavorasse invano alla ricerca del fermento solubile, capace di risvegliare la fermentazione alcolica in una soluzione zuccherina.

ai vapori di etere, le carte picro-sodiche restarono inalterate, anche dopo un mese di prova.

Nelle foglie, a lamina molto sottile, delle piante superiori, la rapida azione dei vapori organici si riconosce dall'imbrunimento, che si manifesta anche in poche ore. Questo imbrunimento è dovuto ad azione enzimica, che è prova del travasamento dei succhi nei tessuti della foglia. M. Mirande e gli Armstrong, sperimentando con foglie di lauroceraso, dimostrarono che il cloroformio ed altre sostanze volatili inducono non solo l'imbrunimento di queste foglie, ma anche lo svolgimento dell'acido cianidrico.

Le mie ricerche furono fatte principalmente con olii essenziali e con prodotti balsamici, che si producono nelle piante; e nel maggior numero dei casi essenze ed aromi indussero produzione di acido cianidrico ed imbrunimento nelle foglie di lauroceraso. Saggiai 128 olii essenziali e varie altre sostanze volatili, nella loro azione sulle foglie fresche e verdi di lauroceraso; quasi tutte queste essenze indussero sviluppo di acido cianidrico. Limitandomi a dire sommariamente degli olii essenziali, ricorderò che alcuni agiscono rapidamente ed intensamente: tali, le essenze di rosa, di rosmarino, di cedro, di aranci dolci, di carota, di lavandula, di salvia, di maggiorana, di pepe, di senape, di aglio, di canfora, di lauroceraso e di molti altri; forte pure è l'azione della canfora comune, del borneol, del mentolo, del timolo. Meno intensa, o più lenta a manifestarsi, è l'azione di essenze come quella di bergamotto, di arancie amare, di *petitgrains*, di citronella, di anice, di mirra, di pepe lungo. Più lenta ancora l'azione delle essenze di cipresso, di basilico, di issopo, di legno santalo, di luppolo, di balsamo peruviano. Si mostrarono inerti, nel risvegliare lo sviluppo di acido cianidrico nelle foglie di lauroceraso, le essenze di vetiver, di gemma di pioppo, il benzoino, le essenze di calamo, di cubebi, di camomilla vulgare. Sopra 92 essenze propriamente dette e sostanze aromatiche vegetali, trovai che 68 inducono le foglie di lauroceraso a pronto e forte sviluppo di acido cianidrico, con imbrunimento delle foglie; in 17 l'azione era più lenta e debole; in 7 l'azione era nulla. È notevole quanto sia forte e pronta l'azione della essenza di lauroceraso nel far sviluppare acido prussico e nell'indurre l'imbrunimento nelle foglie della pianta dalla quale l'essenza stessa deriva.

Non bisogna accettare in senso troppo assoluto le differenze che si osservano nella intensità di azione degli olii essenziali, delle canfore e dei balsami sulle foglie di lauroceraso. Per stabilire queste differenze bisognerebbe avere un modo sicuro per controllare le quantità e le condizioni di attività chimica delle sostanze che agiscono. In ripetute osservazioni ho potuto notare che bastano per molti olii essenziali quantità ben piccole dei loro vapori per cagionare il pronto coloramento caratteristico delle cartine picro-sodiche sospese in prossimità delle foglie del lauroceraso. Credo di non essere lontano dal vero nell'asserire che tutte le sostanze aromatiche pro-

dotte nelle piante sono capaci di cagionare nelle foglie di lauroceraso un movimento di succhi tale da indurre quella azione enzimica per la quale l'acido cianidrico viene generato.

Il muoversi dei succhi, ed un aumento di succosità tale da indurre trasudamenti, si osserva facilmente nelle foglie molto acquose. Così, sperimentando con delle foglie fresche di lattuga, esposte ai vapori di etere, ebbi entro le 24 ore, un trasudamento abbondante, che rese esternamente bagnata tutta quella verdura.

Anche gli organi che accumulano nei tessuti grande copia di acqua, e scarsamente e lentamente la lasciano sfuggire colla traspirazione, cedono all'azione dei vapori organici, capaci di penetrare profondamente nei tessuti, sforzando i succhi ad uscire dalle cellule, a rinversarsi negli spazi intercellulari e nei vasi, ed a trasudare anche all'esterno, attraverso cuticole le più impermeabili. Bastano 24 ore di azione dei vapori di cloroformio sopra la paletta di un fico d'India per vederne la buccia cosparsa esternamente di abbondanti goccioline di succo trasudato.

In una delle mie prove, paragonai due palette di fico d'India (*Cactus Opuntia*), tenute separatamente sotto campane di vetro, in ambiente umido: l'una paletta essendo esposta ai vapori di cloroformio, e l'altra essendo mantenuta in condizioni di aria umida normale. Le prove comparative durarono dal 25 luglio al 14 agosto 1911. Durante questi 21 giorni, il *Cactus* cloroformizzato continuò a trasudare abbondantemente sopra tutta la sua superficie, i succhi limpidi scorrendo giù in un recipiente dove venivano raccolti e misurati. La paletta trasudante si era rammollita in modo evidente; mentre il colore (più cupo che il verde ordinario) dimostrava il travasamento dei succhi nelle cavità intercellulari. La paletta normale, mantenuta nelle stesse condizioni di temperatura e di umidità, non mutò di colore, nè di consistenza, e non ebbe alcun segno di trasudamento. Le seguenti cifre riassumono i risultati di queste esperienze comparative:

		Cactus normale	*Cactus* cloroformizzato
Peso primitivo della paletta, 25 luglio . . .	gr.	224.50	336.00
Peso alla fine dell'esper., 14 agosto	»	215.80	257.09
Perdita di peso durante 21 giorni	»	8.70	78.91
Perdita di peso, p. °/₀ del peso primitivo . . .		3.87 °/₀	23.48 °/₀
Succo raccolto dal 25 luglio al 14 agosto . .	gr.	0.58	67.26
Succo trasudato in 21 giorni, °/₀ del peso primitivo	»	0.25 °/₀	20.01 °/₀

La paletta cloroformizzata di *Cactus Opuntia* ha emesso durante 21 giorni un quinto del suo peso di succo, mentre la paletta normale ne ha perduto una quantità insignificante, corrispondente a circa $^1/_{400}$ del peso pri-

mitivo. A parità di peso primitivo, la paletta cloroformizzata ha perduto nei 21 giorni il sestuplo del peso perduto dalla paletta normale. Il paragone fra le percentuali nella perdita del peso totale e nella perdita di succo, dimostra che la diminuzione di peso dovuta alla traspirazione ed alla respirazione è stata quasi la medesima nelle due palette; la differenza grande sta tutta nel succo trasudato.

Si tratta, anche in questo caso, di trasudamento di *succo*, e non di sola acqua, attraverso tessuti e membrane che nelle usuali condizioni sono molto poco permeabili, tanto all'acqua liquida quanto al vapore acquoso. Infatti, il succo limpidissimo, che le palette di fico d'India trasudano sotto l'influenza del cloroformio, è ricco di sostanze disciolte. In un saggio fatto il 9 agosto, si trovò che 100 cc. del succo trasudato contenevano gr. 2.80 di estratto secco. Il trasudato, di lieve colore paglierino, aveva reazione acidula, senza però dare reazione di acido ossalico e di ossalati, e si dimostrava ricco di glucosio e di altre sostanze riducenti il liquido di Fehling. Il succo trasudato non sarebbe attivo, nè nel saccarificare l'amido, nè nello invertire il saccarosio; ma verso dei cubetti di bianco d'ovo solidificato sembra esercitare una lieve azione disgregante [1].

Delle molte altre prove da me fatte con frutta, con tuberi di patate, con legno fresco, nel quale è attivo il movimento dei succhi, dirò in una prossima communicazione all'Accademia. Oltrechè con cloroformio e con altri liquidi volatili, non prodotti dalle piante, queste prove furono principalmente fatte sperimentando l'azione di un grande numero di olii essenziali.

I risultati concordano tutti nel dimostrare quanto sia pronta l'azione di queste essenze nel muovere l'acqua attraverso cellule e membrane, nel trasportare enzimi e sostanze solubili, risvegliando azioni enzimiche, mercè le quali vieppiù si accentua e si estende il movimento dei succhi. Necessariamente queste azioni debbono manifestarsi durante la vita normale delle piante: quando nell'interno dei tessuti, come avviene nelle conifere, si genera abbondantemente l'essenza di trementina; e quando in tante e così varie piante si generano altri olii essenziali, differenti per natura e costituzione, ma tutti simili nella capacità di penetrare profondamente nei tessuti, eccitandone prontamente l'attività. Ogni giorno più si estendono oggi le cognizioni sopra i glucosidi; i quali sono nelle piante molto più abbondanti di quanto pochi anni or sono si sospettava. Questi glucosidi, come è noto, sono decomponibili mediante azioni enzimiche; e nel decomporsi generano frequentemente sostanze volatili, eccitatrici di movimento nei succhi.

[1] R. Dubois sperimentò con una l'*Echeveria*, ed osservò il trasudamento sotto l'influenza dell'etere. Debbo dire che queste e le molte altre mie esperienze furono fatte prima che io avessi potuto conoscere le pur troppo dimenticate esperienze di Dubois. L. Guignard accenna ad esperienze fatte da Dubois anche con *Cactus*.

Si viene così delineando una importante cagione di sempre rinnovato movimento dei succhi attraverso i tessuti, nei quali le essenze sono generate, o sui quali le essenze arrivano ad agire. Si manifesta una causa di azioni che cagionando anche impercettibili trapelamenti e trasudamenti, attivano le relazioni fra la pianta e l'esterno.

Si chiarisce sempre più il fatto che non è solo la pianta ad adattarsi all'ambiente; ma che con piccole e continue azioni, la pianta può anche modificare gli ambienti, nei quali deve attingere acqua ed alimenti, agire sopra altri organismi, e difendersi da numerosi e multiformi nemici e concorrenti.

Matematica. — *Sopra una classe di varietà algebriche a tre dimensioni con un gruppo ∞^2 di trasformazioni birazionali in sè*. Nota di GAETANO SCORZA, presentata dal Corrispondente G. CASTELNUOVO.

Circa un anno fa, in seguito a un consiglio del prof. Castelnuovo e alla lettura delle recenti e importantissime Memorie dei proff. Enriques e Severi, Bagnera e De-Franchis sulle superficie iperellittiche [1], che hanno fatto compiere progressi essenziali alla teoria delle funzioni abeliane di due variabili, mi proposi lo studio delle varietà a tre dimensioni, che ammettono una rappresentazione parametrica per funzioni meromorfe di tre variabili sei volte periodiche. Ben presto, però, le mie ricerche furono interrotte, nè ancora ho potuto riprenderle con calma.

Ma poichè di una parte di esse si può dare facilmente una esposizione indipendente da tutto il resto, non credo inutile pubblicarne qui i risultati: solo che, per non estendermi troppo e, anche, per non ripetere con lievi mutamenti argomentazioni che già si trovano in una delle Memorie suddette, tralascerò tutte quelle dimostrazioni che, da chiunque la conosca, possono essere facilmente ricostruite.

1. Sia V una varietà algebrica a tre dimensioni che ammette un gruppo algebrico continuo doppiamente infinito di trasformazioni birazionali in sè; e a proposito di questo gruppo, che indicheremo con G, supponiamo:

α) che sia abeliano;

[1] Enriques e Severi, *Mémoire sur les surfaces hyperelliptiques* (Acta Mathem., tomi 32 e 33); Bagnera e De Franchis, *Le superficie algebriche* ecc. (Memorie della Soc. it. delle Scienze, detta dei XL, ser. 3ª, tom. 15) e *Le nombre ρ de M. Picard* etc. (Rend. del Circ. Mat. di Palermo, tom. 30). Di queste ultime due Memorie, la prima, quando occorrerà citarla, sarà indicata con (A).

β) che non contenga infinite operazioni con ∞^2 punti uniti ciascuna. Allora è facile dimostrare che:

La varietà V contiene un fascio (razionale o non) di superficie iperellittiche di rango 1, *e la sua irregolarità superficiale q è non minore di* 2.

Per questo osserviamo in primo luogo che G considerato come varietà ∞^2 delle sue operazioni, è una varietà iperellittica di rango 1; poichè la moltiplicazione di tutte le operazioni di G per una determinata di esse, diciamo T, dà luogo a una *trasformazione* di G in sè stesso, che, al variare di T entro G, descrive un gruppo continuo abeliano a due parametri, assolutamente transitivo [1]. Segue che G ammette due integrali semplici di prima specie, u e v.

Poi, se chiamiamo X un punto generico di V, e ϱ_x il luogo delle posizioni ove esso è portato dalle varie operazioni di G, è facile accorgersi, per l'ipotesi β), che la dimensione di ϱ_x è precisamente 2 e che X è portato in ogni punto di ϱ_x da una sola operazione di G; quindi ϱ_x è una superficie iperellittica di rango 1.

Ma allora, se fissiamo su V una curva algebrica irriducibile C, che non giaccia sopra nessuna delle ∞^1 superficie ϱ, e sono $O_1, O_2, \ldots, O_m$ i punti in cui essa interseca ϱ_x, le m operazioni di G che portano $O_1, O_2, \ldots, O_m$ in X sono ben determinate, e le somme, u' e v' [2], dei valori degli integrali u e v, che ad esse competono, sono due integrali di Picard di prima specie, della varietà V; quindi, per l'irregolarità superficiale q di V, si avrà appunto la diseguaglianza $q \geq 2$.

2. Se F è una qualunque superficie tracciata su V, u' e v' saranno su F due integrali semplici di prima specie con quattro paia di periodi funzionalmente indipendenti: ma allora, per il teorema di inversione generalizzato, vi è su F soltanto un numero finito di punti in cui u' e v' assumano valori prefissati, e quindi le equazioni

$$u' = h \quad , \quad v' = k$$

rappresentano sulla V, al variare delle costanti h e k, una congruenza (lineare) di curve *algebriche* o irriducibili o spezzate in parti costituenti a loro volta una nuova congruenza lineare.

[1] Severi, *Sulle superficie algebriche* ecc. (Atti del R. Istit. Veneto, tom. LXVII, 1907-1908).

[2] Notisi che nessuno degli integrali u' e v' può ridursi a una costante e che, per conseguenza, u' e v' sono linearmente (anzi, funzionalmente) indipendenti. Per convincersene, basta ricordare che la determinazione delle operazioni di G mediante le coppie di valori (incongrue) degli integrali u e v può farsi in modo che, se a due operazioni di G corrispondono le coppie $(u_1 v_1)$ e $(u_2 v_2)$, al loro prodotto corrisponda la coppia $(u_1 + u_2, v_1 + v_2)$.

Dall'osservazione richiamata nella nota a pie' di pagina è facile dedurre che ogni curva di quest'ultima congruenza (quando occorra considerarla) è portata da un'operazione di G, che non la lasci ferma, in un'altra curva della congruenza stessa; dunque codeste curve sono tutte birazionalmente identiche. Poi la loro varietà, potendo riferirsi biunivocamente ai gruppi di un'involuzione situata sopra una superficie iperellittica di rango 1 (cioè sopra una delle superficie ϱ) e possedendo due integrali semplici di prima specie, è essa stessa iperellittica di rango 1; dunque:

La varietà V *contiene una congruenza lineare iperellittica di rango* 1 *di curve irriducibili* C, *che sono tutte birazionalmente identiche.*

Notisi che se n è il numero dei punti comuni a una curva C e a una superficie ϱ, esistono n operazioni di G che mutano in sè (la ϱ, la C e) questo gruppo di punti. Esse costituiscono un sottogruppo di G (d'ordine finito abeliano e transitivo).

3. Adesso supponiamo che le curve C siano ellittiche; allora, come risulterà dai numeri seguenti, è facile procedere a una determinazione completa della varietà V.

Infatti, se si tornano a considerare gli integrali u e v appartenenti a G, e poi, fissata una curva C, si chiama w il suo integrale di prima specie, si trova, con un ragionamento noto [cfr. (A), pp. 290-291], che le coordinate $(xyzt)$ del punto generico di V (supposto, com'è lecito, che V sia immersa in uno spazio a quattro dimensioni) sono funzioni meromorfe sestuplamente periodiche dei parametri u, v, w

$$(1) \qquad x = \varphi_1(uvw) \ , \ y = \varphi_2(uvw) \ , \ z = \varphi_3(uvw) \ , \ t = \varphi_4(uvw),$$

e che a uno stesso punto $(xyzt)$ di V corrispondono n terne incongrue di valori dei parametri u, v e w, deducibili da una qualunque di esse mediante sostituzioni lineari a coefficienti indipendenti da x, y, z e t.

Ciò val quanto dire che V rappresenta un'involuzione appartenente a una *varietà abeliana* Φ *di rango* 1 [1], generata da un gruppo finito, H, di trasformazioni birazionali di Φ in sè stessa. L'ordine r di questo gruppo, ossia il grado di quella involuzione, è poi un divisore di n ($\leq n$).

Poichè V rappresenta un'involuzione appartenente a una varietà abeliana Φ di rango 1, l'irregolarità superficiale q (≥ 2) di V, non potendo superare quella di Φ, è ≤ 3.

[1] Crediamo inutile fermarci a dichiarare il senso ovvio di questa denominazione analoga a quella già introdotta per le superficie iperellittiche dai sigg. Enriques e Severi; piuttosto, poichè ciò interessa per quel che si afferma al principio del n. 7, osserveremo che se si scrivessero effettivamente le sostituzioni lineari di cui si parla nel testo, dalla loro forma si dedurrebbe immediatamente che: *l'involuzione su* Φ *rappresentata da* V *è priva di punti uniti.*

Se $q = 3$ è facile riconoscere che V è anch'essa una varietà abeliana di rango 1; se $q = 2$, a tutte le sostituzioni di H può darsi l'aspetto

$$(2) \qquad u' = u + \delta_1 \quad , \quad v' = v + \delta_2 \quad , \quad w' = \lambda w \, .$$

Anzi, poichè in tal caso H è ciclico, nelle (2) si può immaginare che λ sia radice primitiva r^{ma} dell'unità e che la (1) sia appunto l'operazione generatrice di H [cfr. (A), pag. 265].

Abbiamo pertanto il teorema:

La nostra varietà V, *nell'ipotesi che le* C *siano curve ellittiche, o è una varietà abeliana di rango* 1, *o rappresenta un'involuzione generata sopra una tale varietà da un gruppo finito ciclico di trasformazioni birazionali.*

Nel primo caso l'irregolarità superficiale q di V è uguale a 3; nel secondo è uguale a 2. Quando $q = 3$, l'integrale semplice di prima specie che V ammette oltre u e v deve mantenersi costante lungo ogni superficie ϱ e coincidere con un integrale di prima specie relativo al fascio delle ϱ: d'altro canto ogni integrale di prima specie di questo fascio dà luogo a un integrale dello stesso tipo di V, dunque possiamo dire che nel primo caso il fascio delle superficie ϱ è di genere 1, e nel secondo di genere zero.

Anche il genere geometrico tridimensionale di V nel primo caso è 1 e nel secondo è zero.

Di queste due affermazioni la prima si giustifica subitò, con un notissimo ragionamento, per via trascendente; la seconda, in conformità di una utile osservazione dovuta ai sigg. Bagnera e De Franchis [(A), pag. 264], può dedursi dal fatto che la (2) non è una sostituzione unimodulare.

4. Poniamoci ora nel caso che V rappresenti un'involuzione generata sopra una varietà abeliana Φ di rango 1 da un gruppo ciclico (finito) H di trasformazioni birazionali, costituito dalle successive potenze della (2) e sia

$$(3) \qquad \left\| \begin{matrix} \Omega_1 & \Omega_2 & \Omega_3 & \Omega_4 & \Omega_5 & \Omega_6 \\ \Omega'_1 & \Omega'_2 & \Omega'_3 & \Omega'_4 & \Omega'_5 & \Omega'_6 \\ \Omega''_1 & \Omega''_2 & \Omega''_3 & \Omega''_4 & \Omega''_5 & \Omega''_6 \end{matrix} \right\|$$

la tabella dei periodi delle funzioni abeliane che dànno le rappresentazioni parametriche di V e Φ.

Se nelle (2) u, v e w aumentano di un sistema simultaneo di periodi, lo stesso deve accadere di u', v', w': dunque, indicando con le a_{st} degli interi convenienti, debbono sussistere delle uguaglianze del tipo:

$$(4) \qquad \Omega_s = \sum_{i=1}^{i=6} a_{si} \, \Omega_i \ , \ \Omega'_s = \sum_{i=1}^{i=6} a_{si} \, \Omega'_i \ , \ \lambda \Omega''_s = \sum_{i=1}^{i=6} a_{si} \, \Omega''_i \quad (s = 1 \, , \dots 6).$$

Segue che se si considera l'equazione sestica (*caratteristica*, secondo una nota denominazione dei sigg. Bagnera e De Franchis)

$$\left|\begin{matrix} a_{11}-\varrho & a_{12} & a_{13} & a_{14} & a_{15} & a_{16} \\ a_{21} & a_{22}-\varrho & a_{23} & a_{24} & a_{25} & a_{26} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ a_{61} & a_{62} & a_{63} & a_{64} & a_{65} & a_{66}-\varrho \end{matrix}\right| = 0, \tag{5}$$

questa deve essere soddisfatta tanto per $\varrho=1$, quanto per $\varrho=\lambda$.

Diciamo $h\,(\leq 5)$ la caratteristica del determinante (nullo) che si ottiene dal primo membro della (5) facendovi $\varrho=1$; e dimostriamo che si ha precisamente $h=2$.

Infatti, se fosse $h=5$, dalle equazioni (4) si ricaverebbero pei rapporti delle Ω (o delle Ω') valori reali, ciò che è assurdo; nè può essere $h=1$, poichè in tal caso la radice $\varrho=1$ sarebbe quintupla (almeno) per l'equazione (5) e λ sarebbe reale. Ma λ è indice primitiva r^{ma} dell'unità $(r>1)$: dunque sarebbe $\lambda=-1$ e l'equazione (5) avrebbe una radice esattamente quintupla in $\varrho=1$ e una radice semplice in $\varrho=-1$. Allora per $\varrho=-1$ la caratteristica del determinante costituente il primo membro della (5) sarebbe uguale a 5 e quindi le (4) fornirebbero per i rapporti delle Ω'' dei valori reali.

Supponiamo che sia $h=4$.

Allora fra le sei Ω passano 4 relazioni lineari omogenee indipendenti a coefficienti interi; quindi, secondo un noto procedimento di Weierstrass, le Ω possono esprimersi come combinazioni lineari omogenee a coefficienti interi di due periodi ω_1 e ω_2. E poichè fra le sei Ω' passano le *stesse* 4 relazioni, anche le Ω' possono esprimersi mediante le *stesse* combinazioni lineari omogenee a coefficienti interi di due periodi ω'_1 e ω'_2.

Ma allora, procedendo per addizioni e sottrazioni, alla tabella dei periodi può darsi l'aspetto:

$$\left\|\begin{matrix} \tau_1 & \tau_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \tau'_1 & \tau'_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \tau''_1 & \tau''_2 & \tau''_3 & \tau''_4 & \tau''_5 & \tau''_6 \end{matrix}\right\|$$

e quindi è nullo il determinante formato con le parti reali e le parti immaginarie dei periodi: ciò che è notoriamente assurdo.

Un ragionamento del tutto analogo porta alla conclusione che non può essere nemmeno $h=3$, e quindi resta stabilito, come volevasi, che $h=2$.

Il fatto che $h=2$, posto a riscontro con una osservazione precedente, mostra che $\varrho=1$ è radice esattamente quadrupla per l'equazione (5): dunque

λ è radice primitiva r^{ma} dell'unità soddisfacente a un'equazione quadratica a coefficienti interi.

Ciò porta che su λ possono esser fatte soltanto le ipotesi

$$\lambda = -1 \, , \, i \, , \, -i \, , \, \varepsilon \, , \, -\varepsilon \, , \, \varepsilon^2 \, , \, -\varepsilon^2 \qquad \left(\varepsilon = e^{\frac{2\pi i}{3}}\right)$$

o anche (come si vede, mutando, in caso, l'operazione generatrice di H)

$$\lambda = -1 \, , \, i \, , \, \varepsilon \, , \, -\varepsilon \, .$$

In corrispondenza si ha

$$r = 2 \, , 4 \, , 3 \, , 6.$$

5. Arrivati a questo punto un'analisi aritmetica che non presenta nessuna difficoltà, poichè del tutto analoga a un'altra già compiuta dai professori Bagnera e De Franchis, porta ad una enumerazione precisa dei tipi della varietà V considerata.

Noi ci contenteremo di consegnarne qui i risultati in un quadro che assegna per ogni tipo l'aspetto particolare che può darsi alla tabella dei periodi e all'operazione generatrice del gruppo H, il valore r dell'ordine di H e il valore n del numero dei punti comuni a una superficie ϱ e una curva C, o (estendendo una nota denominazione del prof. Enriques) del *determinante* della varietà V.

Nel numero seguente accenneremo poi come possa ricavarsi caso per caso il valore di n dall'esame *diretto* della tabella dei periodi e dell'operazione generatrice di H.

Le prime due righe della tabella dei periodi le abbiamo sempre ridotte alla forma

$$\begin{matrix} \omega_1 \, , & \omega_2 \, , & \omega_3 \, , & \omega_4 \, , & 0 \, , & 0 \\ \omega'_1 \, , & \omega'_2 \, , & \omega'_3 \, , & \omega'_4 \, , & 0 \, , & 0 \, ; \end{matrix} \tag{6}$$

quindi per brevità nella colonna del quadro che riguarda tale tabella si trova registrata soltanto la terza riga. Le prime due son sempre sottintese e son sempre date dalle (6).

Infine non occorre fermarsi a chiarire quali siano le condizioni necessarie e sufficienti cui debbono sodisfare i periodi per l'esistenza delle relative funzioni abeliane e quindi delle corrispondenti varietà V: esse risultano da teorie generali notissime e classiche. Osserveremo solo che le varietà V, *quando esistono*, sono *singolari*, in un senso che è l'ovvia generalizzazione di quello in cui tale parola è adoperata dallo Humbert nel caso delle funzioni e delle superficie iperellittiche.

Numero d'ordine dei tipi	Tabella dei periodi	Operazione generatrice di H	Valore di r	Valore di n
I	$\|0,0,0,0,\omega,\omega'\|$	$u'=u+\frac{\omega_1}{2}\ ,\ v'=v+\frac{\omega_1'}{2}\ ,\ w'=-w$	2	2
II	$\left\|0,0,0,\frac{\omega}{2},\omega,\omega'\right\|$	"	"	4
III	$\left\|0,0,\frac{\omega}{2},\frac{\omega'}{2},\omega,\omega'\right\|$	"	"	8
IV	$\|0,0,0,0,\omega,i\omega\|$	$u'=u+\frac{\omega_1}{4}\ ,\ v'=v+\frac{\omega_1'}{4}\ ,\ w'=iw$	4	4
V	$\left\|0,0,0,\frac{1+i}{2}\omega,\omega,i\omega\right\|$	"	"	8
VI	$\|0,0,0,0,\omega,\varepsilon\omega\|$	$u'=u+\frac{\omega_1}{3}\ ,\ v'=v+\frac{\omega_1'}{3}\ ,\ w'=\varepsilon w$	3	3
VII	$\left\|0,0,0,\frac{1-\varepsilon}{3}\omega,\omega,\varepsilon\omega\right\|$	"	"	9
VIII	$\|0,0,0,0,\omega,\varepsilon\omega\|$	$u'=u+\frac{\omega_1}{6}\ ,\ v'=v+\frac{\omega_1'}{6}\ ,\ w'=-\varepsilon w$	6	6

6. Per dimostrare che, per es., per il tipo II, $n=4$, si osserverà che se le (1) sono le equazioni che dànno la rappresentazione parametrica della corrispondente varietà V, una curva C è rappresentata da:

$$x=\varphi_1(\bar u,\bar v,w)\ ,\ y=\varphi_2(\bar u,\bar v,w)\ ,\ z=\varphi_3(\bar u,\bar v,w)\ ,\ t=\varphi_4(\bar u,\bar v,w)$$

e una superficie ϱ da:

$$x=\varphi_1(u,v,\bar w)\ ,\ y=\varphi_2(u,v,\bar w)\ ,\ z=\varphi_3(u,v,\bar w)\ ,\ t=\varphi_4(u,v,\bar w)$$

$\bar u$, $\bar v$ e $\bar w$ indicando in ogni caso valori quali si vogliano, ma determinati, di u, v o w [1].

Trovare allora il valore di n, atteso che x, y, z e t si mutano in sè per le operazioni di H, equivale a trovare in quante maniere distinte si può soddisfare con u, v e w alle congruenze (rispetto ai periodi della tabella II come moduli)

$$\bar u\equiv u\ ,\ \bar v\equiv v\ ,\ w\equiv\bar w\,,$$

oppure

$$\bar u\equiv u+\frac{\omega_1}{2}\ ,\ \bar v\equiv v+\frac{\omega_1'}{2}\ ,\ w\equiv-\bar w\,.$$

[1] Notisi che le $\varphi_i(\bar u,\bar v,w)$ sono funzioni ellittiche coi periodi ω,ω' e che le $\varphi_i(u,v,\bar w)$ sono funzioni iperellittiche coi periodi

$$\left|\begin{matrix}\omega_1\ , & \omega_2\ , & \omega_3\ , & 2\omega_4\\ \omega_1'\ , & \omega_2'\ , & \omega_3'\ , & 2\omega_4'\end{matrix}\right|.$$

Ciò porta che sulla curva C considerata i punti richiesti sono quelli che corrispondono ai valori $\bar{w}$, $-\bar{w}$, $\bar{w}+\frac{\omega}{2}$ e $-\bar{w}+\frac{\omega}{2}$ del parametro w.

7. Come è noto [(A), pag. 291] dei sette tipi di superficie iperellittiche di genere zero due soli sono equivalenti a piani doppî: qui si può dimostrare invece che:

Degli otto tipi di varietà V *più sopra classificati nessuno è, in generale, equivalente ad uno spazio doppio.*

E infatti supponiamo, se è possibile, che una di codeste varietà sia equivalente ad uno spazio doppio e diciamola V. Allora V è sostegno di una involuzione (razionale) di coppie di punti, che determina una trasformazione birazionale di V in se stessa.

Se x e x' sono due punti corrispondenti in codesta trasformazione e u', v' sono i valori degli integrali di prima specie di V in x', u e v i valori degli integrali stessi in x, u' e v' si possono considerare come i valori, *nel posto* x, di due altri integrali semplici di prima specie: quindi u' e v' sono combinazioni lineari di u e v. Ma allora per la trasformazione in discorso quelle che abbiamo più sopra chiamate le linee C di V non fanno che scambiarsi fra di loro e l'involuzione di coppie di punti su V si rispecchia in un'involuzione di coppie di curve entro la congruenza delle C; o, in altri termini, nella supposta rappresentazione di V sopra uno spazio doppio, le curve C si rappresentano a coppie sulle curve di una congruenza lineare appartenente allo spazio. Ma questa congruenza, per il classico teorema di Castelnuovo sulla razionalità delle involuzioni piane, è razionale, dunque la congruenza iperellittica di rango 1 delle curve C sarebbe sostegno di una involuzione razionale di coppie di curve. Ora i moduli di questa congruenza sono affatto generali, e una superficie iperellittica di rango 1 a moduli generali non contiene involuzioni razionali di coppie di punti, dunque ecc.

8. Riassumendo i risultati ottenuti possiamo pertanto enunciare il teorema:

Se alla varietà V *dotata del gruppo* G *di trasformazioni birazionali in sè si impone la condizione che le curve* C *siano ellittiche, essa non può essere che una varietà abeliana di rango* 1 *oppure una varietà di uno degli otto tipi descritti al n°. 7. Di questi nessuno è equivalente a uno spazio doppio e gli ultimi cinque non possono aversi se non supponendo che le curve* C *siano armoniche* (*tipi* IV *e* V) *o equianarmoniche* (*tipi* VI, VII *e* VIII).

Fisica. — *Influenza delle scariche oscillatorie e delle onde elettriche sulla rapidità di smorzamento delle oscillazioni torsionali di fili di ferro* [1]. Nota riassuntiva del prof. ERNESTO DRAGO, presentata dal Socio P. BLASERNA.

6. In tutte le ricerche riferite in una Nota precedente molte volte dovevano rigettarsi i risultati ottenuti perchè mancava il funzionamento regolare della disposizione sperimentale. Per tale ragione si pensò di modificare il circuito delle scariche oscillatorie adoperando un rocchetto di 30 cm. di scintilla ed un interruttore Foucault. Le serie di osservazioni consegnate nella seguente tabella furono eseguite contando come al solito il numero delle oscillazioni semplici torsionali eseguite dal filo di ferro perchè l'ampiezza da 7°29′38″ si riducesse a 6°13′.

Data ed ora delle esperienze	Senza scariche	Con le scariche	Senza scariche
19 ottobre 1911 — 8^h	78 [2]	87	70
19 " " — 14	64	82	72
20 " " — 14	62	72	64
25 " " — 15	64	76	70
26 " " — 8	78	88	69
26 " " — 15	72	83	70
27 " " — $13^h 30^m$	65	68	67
29 " " — 15	62	70	61

7. Dalle numerose esperienze emerse che non la sola regolarità del funzionamento della disposizione sperimentale aveva influenza sulla rapidità dello smorzamento delle oscillazioni torsionali del filo di ferro, ma la rapidità stessa con cui si succedevano le scariche oscillatorie. Ed in proposito mi pare opportuno ricordare che Tomlinson trovava *sempre aumenti* di attrito interno del filo di ferro inviando nel solenoide magnetizzante: 1° *corrente continua*, 2° *corrente intermittente*, 3° *corrente invertita*. L'autore concluse dalle sue ricerche che l'aumento raggiungeva un massimo quando gli inver-

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto Fisico della R. Università di Catania.

[2] Le esperienze esposte nella seguente Nota sono state eseguite con un filo di ferro n. 2.

timenti di corrente erano fatti al principio ed alla fine di ogni oscillazione semplice. Tutto ciò m'indusse a cercare in qual modo fosse modificata la rapidità di smorzamento quando s'inviavano nella spirale magnetizzante serie di scariche oscillatorie separate da pause più o meno lunghe. Per tale scopo s'interrompeva a mano la corrente nel primario del rocchetto ad intervalli costanti di tempo che venivano segnati da un metronomo.

Le curve della fig. 1 mostrano l'andamento generale di detta modificazione e sono state costruite prendendo come ascisse numeri proporzionali alle ampiezze d'oscillazione e per ordinate i numeri corrispondenti delle oscillazioni, contate dall'ampiezza iniziale di 7°29′38″.

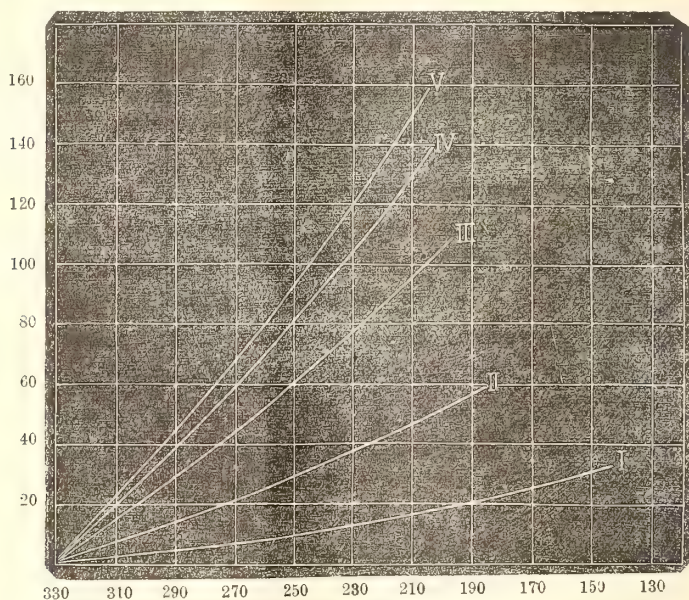



Fig. 1.

La curva I è stata ottenuta con l'inviare la serie di scariche oscillatorie nella spirale magnetizzante al principio ed alla fine di ogni oscillazione semplice del filo e cioè ad intervalli di tempo di $17^s,80$. Essa corrisponde allo smorzamento massimo. La curva II rappresenta l'andamento della rapidità di smorzamento quando i treni di scariche oscillatorie s'inviavano ad intervalli costanti di 4^s, e la curva III ad intervalli di 1^s. La IV è la *curva normale* ottenuta senza l'azione delle scariche oscillatorie, e finalmente la curva V rappresenta l'andamento del fenomeno quando si faceva funzionare l'interruttore Foucault con il minor numero d'interruzioni possibili (circa 6 al secondo). Furono anche fatte delle esperienze regolando il detto interruttore in modo che desse il maggior numero possibile di interruzioni. In tal caso la curva rappresentativa non riuscì abbastanza distinta dalla V; ma fu

però sensibilmente notata una ulteriore diminuzione nella rapidità di smorzamento. Infatti facendo funzionare l'interruttore con il minor numero d'interruzioni, si contarono 49 oscillazioni semplici fra i soliti limiti d'ampiezza riferiti precedentemente, 51 facendo funzionare il medesimo con il maggior numero d'interruzioni e 50 se ne ebbero per riprova nelle condizioni di prima.

In considerazione dei risultati ottenuti si cercò di far funzionare l'interruttore in modo che esso desse un numero di interruzioni incapaci di turbare la rapidità dello smorzamento. Questo valore *critico* del numero d'interruzioni a secondo, per il quale non veniva alterata la rapidità suddetta risultò 2 o 3 circa, come si rileva dal seguente specchietto ove nella colonna N si è indicato il numero d'interruzioni per secondo:

Data ed ora delle esperienze	N	Senza scariche	Con le scariche	Senza scariche
20 gennaio 1911 — 16h15m . . .	2	49	48	47
21 " " — 14 30 . . .	3	48	46	—
25 " " — 15 30 . . .	2	48	50	47

8. Adoperando l'interruttore Wehnelt invece del Foucault, si trovò una maggiore diminuzione della rapidità di smorzamento sotto l'azione delle scariche oscillatorie.

Analoga diminuzione produssero le correnti alternate a 50 periodi circa. In un campo magnetico efficace di 26 gauss circa si contarono 67 oscillazioni fra i soliti limiti di ampiezza, e lo stesso numero 61 prima e dopo l'eccitazione del campo.

Queste stesse ricerche furono ripetute servendosi delle scariche oscillatorie ad alto potenziale, le quali erano generate adoperando la nota disposizione, e cioè collegando gli estremi del secondario di un trasformatore Tesla con la spirale magnetizzante, mentre il primario era al solito inserito nel circuito oscillante. In questo modo si ebbe sempre un *aumento* della rapidità di smorzamento come risulta dal quadro seguente:

Data ed ora delle esperienze	Senza scariche	Con le scariche	Senza scariche
6 decembre 1910 — 15h . . .	73	42	72
31 marzo 1911 — 17h20m . . .	39 (1)	30	40
2 giugno 1911 — 17h . . .	45	33	46

(1) I numeri relativi alle esperienze del 31 Marzo e del 2 Giugno si dovettero contare fra limiti d'ampiezza più vicini dei soliti.

La curva II della fig. 2, situata molto al disotto della *curva normale* I si riferisce ai risultati completi dell'esperienza del 2 giugno 1911.

Un attento esame della disposizione sperimentale mostrò che tale aumento non poteva essere attribuito a cause secondarie dipendenti da scintille parassite come avveniva nelle esperienze preliminari riferite nella Nota precedente.

9. Varî tentativi di ricerche furono fatte dapprima infruttuosamente per vedere se le onde elettriche potessero avere influenza sulla rapidità dello smorzamento predetto.

L'apparecchio generatore delle onde era lo stesso di quello che serviva per le scariche oscillatorie con la sola differenza che la spirale magnetizzante venne staccata dal circuito oscillante, e messa in comunicazione ad un estremo con un'antenna di 3 metri ed all'altro con il suolo. Al posto della spirale magnetizzante se ne inserì una eguale situata molto vicina all'apparecchio di trasmissione, il cui oscillatore fu analogamente messo in comunicazione con un'altra antenna di 3 metri e con il suolo. Si ebbero risultati sperimentali sicuri quando vennero adoperate spirali abbastanza strette (13 mm. di diametro).

Le esperienze procedevano nella maniera consueta come per le scariche oscillatorie ed i primi risultati sono consegnati nella seguente tabella:

Data ed ora delle esperienze	Senza onde	Con le onde	Senza onde
5 novembre 1910 — 15^{h}50^m	68	60	77
9 " " — 15 20	61	52	65
11 " " — 9 10	79	64	74
11 " " — 14 50	65	54	56
12 " " — 15	59	54	65
13 " " — 8 52	78	63	70
14 " " — 8 15	78	60	69
14 " " — 15 5	62	50	58
15 " " — 15 30	77	68	75
21 decembre 1911 — 15	67	59	65

Facendo i calcoli necessarî e tenendo conto dei valori medii ottenuti, prima e dopo l'eccitazione delle onde elettriche, risulta che il numero delle oscillazioni si riduce in media al 15 °/₀ circa sotto l'azione delle onde. Anche isolando dal suolo la spirale magnetizzante si ebbero risultati positivi, ma certamente la percentuale era molto più piccola.

Adoperando l' interruttore Wehnelt invece del Foucault si ebbero i risultati consegnati nel quadro seguente:

Data ed ora delle esperienze	Senza onde	Con le onde	Senza onde	Percentuale dell'aumento
12 gennaio 1911 — 15h30m . . .	52	48	49	5,0
13 " " — 15 40 . . .	46	45	46	2,2
15 " " — 15 25 . . .	49	46	49	6,1
16 " " — 14 55 . . .	48	43	47	9,5
		Media . . .		5,7

Sembra in tal modo che aumentando il numero d' interruzioni per secondo, riesca più piccolo l'aumento della rapidità dello smorzamento.

Ma poichè con le scariche oscillatorie si era trovato un massimo di smorzamento quando s' inviavano le medesime nella spirale magnetizzante al principio ed alla fine di ogni oscillazione semplice del filo, si credette opportuno di ripetere le stesse esperienze con le onde elettriche e si ottennero i risultati consegnati nel seguente specchietto:

Data delle esperienze	Senza onde	Con le onde	Senza onde	Percentuale dell'aumento
26 gennaio 1911	45	37	49	21,3
27 " "	51	41	49	18,0
		Media . . .		19,6

Così, come era da aspettarsi, si ebbe un massimo nella rapidità di smorzamento.

Esperienze con le onde elettriche furono anche fatte adoperando la spirale magnetizzante di 4 cm. di diametro fornita di apparecchio refrigerante in cui scorreva olio pesante. In questo caso l' influenza esercitata dal dielettrico nella produzione del fenomeno in esame parve evidente, perchè si contarono 80 oscillazioni senza le onde, 77 con le onde e 79 nelle condizioni di prima.

10. Le esperienze fatte con i fili di ferro furono ripetute con tre fili di rame ricotto mediante la corrente elettrica e dei diametri di 0,46 mm., 0,35 mm., 0,33 mm. rispettivamente. Tanto le scariche oscillatorie quanto le onde elettriche non influenzarono sensibilmente la rapidità delle oscillazioni torsionali dei detti fili. Con ciò veniva allontanato il sospetto che alcuni dei fenomeni osservati fossero stati determinati da eventuali correnti di Foucault, che tuttavia sarebbero state molto attenuate, dato lo spessore dei fili di ferro adoperati [1].

[1] Guye e B. Herzfeld, *C. R. T.*, CXXXVI, pag. 957 (1903).

Per tentare di dare spiegazione dei fenomeni suddetti il filo di ferro oscillante fu sottoposto ad un campo longitudinale costante di circa 26 gauss, e le esperienze mostrarono in tali condizioni, come è noto, diminuzione nella rapidità di smorzamento. Però mi fu dato constatare che all'atto dello stabilimento e dell'annullamento della corrente magnetizzante si aveva un aumento nella rapidità di smorzamento.

Nella prima colonna della seguente tabella sono riportate le differenze fra le ampiezze consecutive lette sulla scala, quando il filo oscillava nel campo magnetico terrestre, nella seconda colonna le stesse differenze quando però il filo era sottoposto al campo magnetizzante predetto di 26 gauss, e nella terza quelle che si ottenevano dopo l'interruzione della corrente magnetizzante.

	Campo magnetico terrestre	Campo magnetico 26 g.	Campo magnetico terrestre
1	1,1	**1,7**	**2,2**
2	1,1	1,3	2,0
3	1,0	1,0	1,1
4	1,1	1,0	—
5	1,1	1,0	—

Si vede che le differenze si aggirano intorno ad 1,1 ma appena chiuso il circuito si ottiene la differenza 1,7. Questa va poi diminuendo, ma alla apertura del circuito cresce di nuovo al valore 2,2. Tale fatto mostra, come è noto, che lo spostamento delle molecole dalle loro posizioni di equilibrio deve avvenire con dissipazione di energia.

Maggiore aumento nella rapidità di smorzamento si deve quindi avere facendo oscillare il filo in un campo magnetico longitudinale variabile, e tale aumento deve raggiungere un massimo quando le variazioni del campo avvengono nell' istante in cui il filo di ferro presenta la deformazione più grande.

Ora perchè la diminuzione della rapidità di smorzamento è indipendente dalla direzione del campo magnetico longitudinale costante, mi sembra evidente che le scariche oscillatorie debbano produrre il medesimo effetto quando si succedano con molta regolarità e continuità. Lo stesso si può dire per le correnti alternate.

In proposito la spezzata III della fig. 2 mostra che sospendendo d'inviare nella spirale magnetizzante le scariche oscillatorie anche per qualche breve periodo di tempo, i punti rappresentativi delle ampiezze di oscillazione A, C, E, G si abbassano bruscamente in H, L, N, P al di sotto della *curva normale* I e i punti I, M, O s'innalzano analogamente in B, D, E tornando

ad eccitare le scariche. In tal modo una piccola pausa nel funzionamento dell'apparecchio basta per produrre l'inversione del fenomeno.

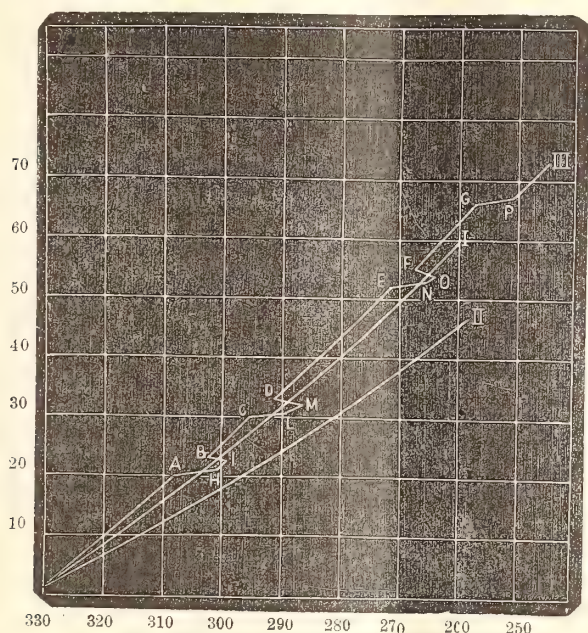



Fig. 2.

Ulteriori ricerche saranno eseguite per misurare con una certa esattezza i campi magnetici efficaci generati dalle scariche oscillatorie e le variazioni di magnetizzazione del filo di ferro in rapporto ai fatti sperimentali descritti, quando saranno messi a mia disposizione gli strumenti necessarî. D'altra parte sarà anche utile esaminare il comportamento dei fili di nichel sotto l'azione delle correnti alternate e delle scariche oscillatorie poichè, come trovarono Gray e Wood, mentre un campo magnetico longitudinale costante diminuisce la rapidità di smorzamento delle oscillazioni torsionali dei fili di ferro, aumenta al contrario quella dei fili di nichel sino ad un determinato valore del campo. E sarà anche opportuno estendere tali ricerche ai fili di ferro-nichel.

Quanto all'inaspettato aumento della rapidità di smorzamento causato dalle onde elettriche, esso è da mettersi in relazione con l'aumento prodotto dalle serie di scariche oscillatorie inviate ad intermittenza nella spirale magnetizzante. Infatti quando si eccitano le onde elettriche, la spirale magnetizzante diviene sede di oscillazioni elettriche che vi si destano per risonanza. E basta semplicemente supporre che dette oscillazioni si destino con irregolarità per l'imperfetto accordo fra i due circuiti per potere, secondo me, esaurientemente spiegare l'aumento delle rapidità di smorzamento delle

oscillazioni torsionali dei fili di ferro. Anche a causa dello smorzamento delle onde elettriche, dovuto all'energia dissipata per irraggiamento nello spazio circostante potrebbero destarsi nella spirale magnetizzante degli impulsi talmente discontinui da produrre l'aumento suddetto.

11. Da tutto quanto si è esposto in questa Nota e nella precedente si deducono le seguenti conclusioni:

1°. *La rapidità di smorzamento delle oscillazioni torsionali di sottili fili di ferro diminuisce sotto l'azione di scariche oscillatorie e di correnti alternate, come avviene per effetto del campo magnetico costante.*

2°. *Eccitando nella spirale magnetizzante dei treni di scariche oscillanti ad intervalli di tempo variabili si ottiene al contrario un aumento della rapidità di smorzamento delle oscillazioni torsionali dei predetti fili che raggiunge un massimo quando tale eccitazione avviene al principio ed alla fine di ogni oscillazione semplice del filo. Diminuendo gli intervalli di tempo fra le eccitazioni consecutive, va diminuendo l'aumento della rapidità di smorzamento fino ad annullarsi per un valore critico dei medesimi oltre dei quali si muta in diminuizione com'è riferito al n. 1.*

3°. *Le onde elettriche fanno aumentare la rapidità di smorzamento suddetta, e sembra che producano l'effetto massimo quando si eccitano al principio ed alla fine di ogni oscillazione semplice del filo.*

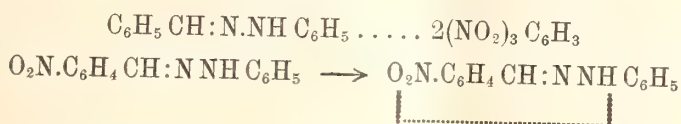
Ringrazio sentitamente il mio maestro prof. Grimaldi per i mezzi sperimentali messi largamente a mia disposizione.

Chimica. — *Sui prodotti d'addizione dei derivati del trinitrobenzolo con alcune sostanze aromatiche azotate* [1]. Nota di R. Ciusa e L. Vecchiotti, presentata dal Socio G. Ciamician.

Per alcune considerazioni sui nitroidrazoni isomeri, che formarono oggetto di una nostra Nota precedente [2] abbiamo creduto necessario riprendere lo studio dei composti d'addizione degli idrazoni coi polinitroderivati aromatici.

La relazione che esiste fra i nitroidrazoni su accennati ed i prodotti di addizione in questione appare subito evidente quando si pensi che i nitroidrazoni (nitrobenzilidenfenilidrazina e benzilidennitrofenilidrazina) possono, come altri composti analoghi — per esempio le nitroaniline studiate da A. Hantzsch [3] — dar luogo a dei composti d'addizione intramolecolari, la cui costituzione secondo noi è perfettamente analoga a quella dei composti d'addizione estramolecolari degli idrazoni coi nitroderivati

$$C_6H_5\,CH:N.NH\,C_6H_5 \ldots\ldots 2(NO_2)_3\,C_6H_3$$

$$O_2N.C_6H_4\,CH:N\,NH\,C_6H_5 \longrightarrow \underbrace{O_2N.C_6H_4\,CH:N\,NH}\,C_6H_5$$

Ora se fosse possibile stabilire una relazione fra il numero di molecole di nitroderivato addizionate e la natura e la posizione dei radicali che sostituiscono gli atomi di idrogeno dell'idrazone fondamentale (il benzalfenilidrazone) si potrebbe avere in certo qualmodo un'idea sulla posizione dei punti di attacco delle molecole del trinitrobenzolderivato e quindi anche sulla posizione del punto di attacco delle valenze secondarie del gruppo nitrico al resto della molecola del nitroidrazone, quando si forma il prodotto d'addizione interno.

Le esperienze hanno dato i seguenti risultati:

1) Il cloruro di picrile si addiziona sempre per due molecole (come era stato già mostrato da uno di noi in una Nota precedente) a meno che non venga introdotto un gruppo nitrico nel residuo aldeidico; l'introduzione del gruppo nitrico nel residuo fenilidrazinico invece non ha lo stesso effetto: il p-nitrofenilidrazone della benzaldeide si combina con due molecole, il fenilidrazone della m-nitrobenzaldeide con una molecola di cloruro di picrile. Per ciò che si riferisce ai metilfenilidrazoni si ha che il metilfenilidrazone

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Bologna.
[2] R. Ciusa e L. Vecchiotti, Questi Rendiconti, vol. XX, 1°, 803.
[3] A. Hantzsch, Berichte *43*, 1662.

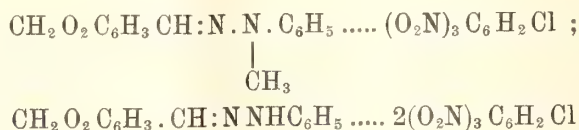
dell'aldeide benzoica si addiziona con due molecole, quello del piperonalio con una molecola di cloruro di picrile.

2) Gli altri trinitrobenzolderivati si addizionano per due molecole soltanto al benzalfenilidrazone, al cinnamilidenfenilidrazone ed al p-tolilbenzalidrazone. Tutti gli altri idrazoni, comunque sostituiti, si addizionano ad una sola molecola di nitroderivato. I metilfenilidrazoni dànno dei composti di addizione assai instabili.

Riservandoci di tornare sopra l'argomento in una prossima Nota, da questi risultati ci par lecito concludere che con ogni probabilità una delle due molecole di trinitrobenzolderivato, che si addizionano al benzalidrazone, una si attacca al resto fenilico aldeidico: infatti introducendo in esso un gruppo nitrico il benzalidrazone perde la capacità di addizionare due molecole di cloruro di picrile (e di trinitrobenzolderivato in genere) ed il nitroidrazone che così si ottiene addiziona soltanto una molecola di cloruro di picrile di trinitrobenzolo ecc. ecc.; se vi si introduce un gruppo metossilico o diossimetilenico si conserva la capacità di addizionare 2 molecole di cloruro di picrile, ma non si addiziona più che una sola molecola di trinitrobenzolo, trinitrotoluolo, trinitrofenolo ecc. In fondo tutto ciò sta in accordo con quanto ha trovato G. Bruni, col metodo termico, che il numero di molecole di cloruro di picrile che si addiziona ad un idrocarburo aromatico è al massimo uguale al numero di gruppi fenilici contenuti nell'idrocarburo [1].

Per ciò che si riferisce alla seconda molecola di trinitrobenzolderivato si può, per considerazioni analoghe, escludere che essa si addizioni al resto fenilico idrazinico: il p-nitrofenilidrazone della benzaldeide si addiziona infatti ancora con due molecole di cloruro di picrile. Se si osserva poi che il metilfenilidrazone del piperonalio si addiziona con una molecola di cloruro di picrile, mentre il semplice fenilidrazone corrispondente si attacca a due molecole

$$CH_2O_2C_6H_3CH:N.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}}.C_6H_5 \;.....\; (O_2N)_3C_6H_2Cl \;;$$

$$CH_2O_2C_6H_3.CH:NNHC_6H_5 \;.....\; 2(O_2N)_3C_6H_2Cl$$

e che in generale i metilfenilidrazoni forniscono dei composti d'addizione assai instabili si può dire senza tema di essere azzardati che la seconda molecola di trinitrobenzolderivato si attacca all'azoto secondario (terziario negli alchilfenilidrazoni, difenilidrazoni ecc).

[1] G. Bruni e E. Ferrari, Chemicher Zeitung, *30*, 658.

a) Composti col cloruro di picrile.

Benzalfenilidrazone cloruro di picrile. $C_6H_5CH:N.NHC_6H_5.2C_6H_2(NO_2)_3Cl$.

Questa sostanza fu già descritta nella Nota precedente [1].

Piperonalfenilidrazone cloruro di picrile.
$CH_2O_2C_6H_3CH:NNHC_6H_5.2C_6H_2(NO_2)_3Cl$.

Benchè descritto nella Nota precedente questo prodotto fu analizzato un'altra volta

$CH_2O_2C_6H_3CH:NNHC_6H_5.2C_6H_2(NO_2)_3Cl$ Calcolato C: 42,45 ; H: 2,17
Trovato » 42,60 » 2,41

Aghi splendenti quasi neri fondenti a 123°.

Anisalfenilidrazone cloruro di picrile.
$CH_3OC_6H_4CH:NNHC_6H_5.2C_6H_2(NO_2)_3Cl$.

Anche questo è stato descritto nella stessa Nota: siccome non ne era stata fatta che una determinazione di azoto, dalla quale non è sempre lecito in queste sostanze dedurne la composizione, fu fatta la determinazione del carbonio e idrogeno

$CH_3OC_6H_4CH:NNHC_6H_5.2C_6H_2(NO_2)_3Cl$ Calcolato C: 43,27 ; H: 2,49
Trovato » 43,74 » 2,75

Fonde a 92°.

p-Nitrofenilidrazone della benzaldeide cloruro di picrile.
$C_6H_5CH:NNHC_6H_4.NO_2.2C_6H_2(NO_2)_3Cl$.

Si prepara mescolando assieme le soluzioni alcooliche concentrate bollenti dei componenti.

$C_6H_5CH:NNHC_6H_4.NO_2.2C_6H_2(NO_2)_3Cl$ Calcolato C: 44,11 ; H: 2,20
Trovato » 43,98 » 2,46

Aghetti rosso-carminio fondenti a 132°.

Benzalmetilfenilidrazone cloruro di picrile.
$C_6H_5CH:N.N(CH_3)C_6H_5.2C_6H_2(NO_2)_3Cl$.

Si prepara come il precedente.

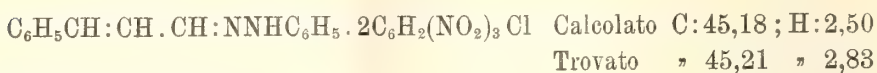
$C_6H_5CH:NN(CH_3)C_6H_5.2C_6H_2(NO_2)_3Cl$ Calcolato N 15,81 ; Cl 10,05
Trovato N 15,91 » 10,30

Aghi rosso-scuri fondenti a 65°.

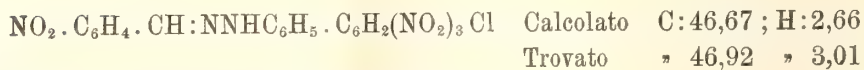
[1] Questi Rendiconti, R. Ciusa e C. Agostinelli, vol. XVI, 1°, 418.

Cinnamilidenfenilidrazone cloruro di picrile.
$C_6H_5CH:CH.CH:NNHC_6H_5.2C_6H_2(NO_2)_3Cl$.

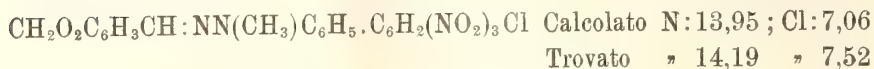
Descritto anche questo nella Nota precedente: ne fu fatto una determinazione di carbonio o idrogeno.

$C_6H_5CH:CH.CH:NNHC_6H_5.2C_6H_2(NO_2)_3Cl$	Calcolato	C:45,18 ; H:2,50
	Trovato	» 45,21 » 2,83

Fonde a 122-123° (1).

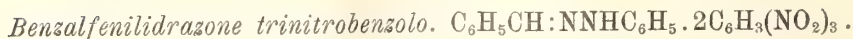
m-Nitrobenzalfenilidrazone cloruro di picrile.
$NO_2.C_6H_4.CH:NNHC_6H_5.C_6H_2(NO_2)_3Cl$.

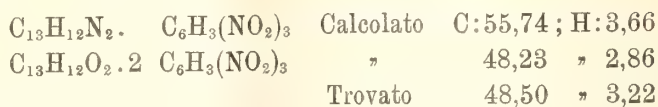
$NO_2.C_6H_4.CH:NNHC_6H_5.C_6H_2(NO_2)_3Cl$	Calcolato	C:46,67 ; H:2,66
	Trovato	» 46,92 » 3,01

Aghi rosso-scuri fondenti a 98°.

Piperonalmetilfenilidrazone cloruro di picrile.
$CH_2O_2C_6H_3.CH:NN(CH_3)C_6H_5.C_6H_2(NO_2)_3Cl$.

$CH_2O_2C_6H_3CH:NN(CH_3)C_6H_5.C_6H_2(NO_2)_3Cl$	Calcolato	N:13,95 ; Cl:7,06
	Trovato	» 14,19 » 7,52

Aghi neri a riflessi violacei fondenti a 115°.

b) COMPOSTI CON ALTRI TRINITROBENZOLDERIVATI.

Benzalfenilidrazone trinitrobenzolo. $C_6H_5CH:NNHC_6H_5.2C_6H_3(NO_2)_3$.

Questo prodotto è stato già descritto precedentemente (2) come formato da una molecola di idrazone o una di trinitrobenzolo; in questi casi non basta fare soltanto la determinazione dell'azoto per decidere del numero di molecole di trinitrobenzolderivato che si uniscono ad una sostanza pure azotata, specialmente quando la percentuale d'azoto dell'altro conponente è abbastanza elevata come in questo caso (14,3 % di N), ma bisogna farne l'analisi completa.

$C_{13}H_{12}N_2.\ C_6H_3(NO_2)_3$	Calcolato	C:55,74 ; H:3,66
$C_{13}H_{12}O_2.2\ C_6H_3(NO_2)_3$	»	48,23 » 2,86
	Trovato	48,50 » 3,22

Aghi rosso-scuri fondenti a 134°.

(1) Nella Nota precedente per errore era stato scritto 112-113° invece di 122-123°.

(2) R. Ciusa, Gazz. Chim. it., *36*, 2°. Recentemente anche J. J. Sudboroug e S. H. Beard hanno descritto questo composto, Journ. Chem. Soc. *97*, 773.

Benzalfenilidrazone trinitrotoluolo. $C_6H_5CH:NNHC_6H_5 . 2C_6H_2(NO_2)_3 CH_3$.

Anche per questo composto si può ripetere quello che si è detto per il precedente.

$C_{13}H_{12}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3 CH_3$	Calcolato	C:56,73	; H:4,02
$C_{13}H_{12}N_2 . 2C_6H_2(NO_2)_2 CH_3$	"	" 49,92	" 3,22
	Trovato	" 50,08	" 3,78

Aghi appiattiti rosso-scuri fondenti a 84°.

Benzalfenilidrazone trinitrofenolo. $C_6H_5CH:NNHC_6H_5 . 2C_6H_2(NO_2)_3 OH$.

Vedi osservazione per i composti precedenti.

$C_{13}H_{12}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3 OH$	Calcolato	C:53,53	; H:3,53
$C_{13}H_{12}N_2 . 2C_6H_2(NO_2)_3 OH$	"	" 45,87	" 2,75
	Trovato	" 46,04	" 2,99

Aghi nero-violacei fondenti a 117°.

o-Nitrobenzalfenilidrazone trinitrobenzolo.

$O_2N . C_6H_4 . CH:N . NHC_6H_5 . C_6H_3(NO_2)_3$.

$C_{13}H_{11}O_2N_3 . C_6H_3(NO_2)_3$	Calcolato	C:50,22	; H:3,08
	Trovato	" 50,02	" 3,21

Aghi rosso-scuri fondenti a 132°.

Benzal-p-tolilfenilidrazone trinitrobenzolo.

$C_6H_5CH:N . NHC_6H_4 . CH_3 . 2C_6H_3(NO_2)_3$.

$C_{14}H_{14}N_2 . 2C_6H_3(NO_2)_3$	Calcolato	C:49,05	; H:3,14
	Trovato	" 49,38	" 3,62

Scagliette nere lucenti fondenti a 142°.

Cinnamilidenfenilidrazone trinitrobenzolo.

$C_{15}H_{14}N_2 . 2C_6H_3(NO_2)_3$	Calcolato	C:50,00	; H:3,08
	Trovato	" 49,87	" 3,28

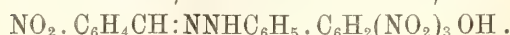
Aghi rosso-bruno fondenti a 167°.

m-Nitrobenzalfenilidrazone trinitrobenzolo.

$(NO_2) C_6H_4CH:NNHC_6H_5 . C_6H_3(NO_2)_3$.

$C_{13}H_{11}O_2N_3 . C_6H_3(NO_2)_3$	Calcolato	C:50,22	; H:3,08
	Trovato	" 50,65	" 3,34

Aghi rosso-scuri fondenti a 136°.

m-Nitrobenzalfenilidrazone trinitrofenolo.
$NO_2 . C_6H_4CH:NNHC_6H_5 . C_6H_2(NO_2)_3 OH$.

Già descritto in una Nota precedente: per maggior sicurezza ne fu fatta una determinazione di carbonio e idrogeno.

$C_{13}H_{11}O_2N_3 . C_6H_2(NO_2)_3 OH$ Calcolato C:48,51 ; H:2,98
Trovato » 48,57 » 3,07

Aghetti marrone-scuro splendenti fondenti a 118°.

m-Nitrobenzalfenilidrazone trinitrotoluolo.
$NO_2 . C_6H_4CH:NNHC_6H_5 . C_6H_2(NO_2)_3 CH_3$.

$C_{13}H_{11}O_2N_3 . C_6H_2(NO_2)_3 CH_3$ Calcolato C:51,28 ; H:3,41
Trovato » 51,38 ; H:3,82

Aghi rossi fondenti a 105-106°.

p-Nitrobenzalfenilidrazone trinitrobenzolo.
$NO_2 . C_6H_4 . CH:NNHC_6H_5 . C_6H_3(NO_2)_3$.

$C_{13}H_{11}O_2N_3 . C_6H_3(NO_2)_2$ Calcolato C:50,22 ; H:3,08
Trovato » 50,62 » 2,96

Scagliette rosso-scure lucenti fondenti a 144°.

Anisalfenilidrazone trinitrobenzolo. $CH_3OC_6H_4CH:NNHC_6H_5 . C_6H_3(NO_2)_3$.

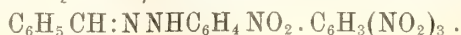
$CH_3O.C_6H_4CH:NNHC_6H_5 . C_6H_3(NO_2)_3$ Calcolato C:54,64 ; H:3,84
Trovato » 54,39 » 4,23

Aghi rosso-bruni fondenti a 113°.

Piperonalfenilidrazone trinitrobenzolo.
$CH_2 O_2 C_6H_3 CH:N NH C_6H_5 . C_6H_3 (NO_2)_3$.

$CH_2O_2C_6H_3CH:NNHC_6H_5 . C_6H_3(NO_2)_3$ Calcolato C:52,98 ; H:3,31
Trovato » 52,84 » 3,70

Aghi quasi neri a riflessi violacei fondenti a 147°.

Benzal-p-nitrofenilidrazone trinitrobenzolo.
$C_6H_5 CH:N NHC_6H_4 NO_2 . C_6H_3(NO_2)_3$.

$C_6H_5 CH:N NH C_6H_4 NO_2 . C_6H_3 (NO_2)_3$ Calcolato C:50,22 ; H:3,08
Trovato » 50,24 » 3,57

Aghi rossi fondenti a 164-165°.

Furono anche preparati i composti d'addizione seguenti:

benzalmetilfenilidrazone trinitrofenolo, aghi rosso-mattone; assai instabile;

piperonalmetilfenilidrazone trinitrofenolo, aghi bruni a riflessi metallici; si scompone in essiccatore;

m-nitrobenzalmetilfenilidrazone trinitrofenolo, aghi bruni; si scompone per semplice lavaggio con alcool;

m-nitrobenzalmetilidrazone cloruro di picrile, id. id.

Dobbiamo inoltre ricordare che recentemente — queste ricerche erano già ultimate — J. J. Sudborough e S. H. Beard nelle loro ricerche sui prodotti d'addizione delle amine coi nitroderivati, hanno descritto oltre ad alcuni prodotti d'addizione descritti in questa Nota i composti: *acetofenonfenilidrazone trinitrobenzolo* $C_6H_5.C(CH_3):NNHC_6H_5.2C_6H_3(NO_2)_3$ e *acetonfenilidrazone trinitrobenzolo* $(CH_3)_2C:NNHC_6H_5\,C_6H_3(NO_2)_3$ (1) la cui composizione sta in perfetto accordo con quella dei composti descritti da noi.

Chimica. — *Essenza della Santolina Chamaecy-parissus. Formula del Santolinen-one* $C^{10}H^{16}O$ (2). Nota III di L. FRANCESCONI e P. SCARAFÌA, presentata dal Socio PATERNÒ.

1° Una idrossilamminossima di un composto carbonilico $C^{10}H^{16}O$.
2° Una ossima del medesimo composto.
3° Una ossima diversa dalla precedente, corrispondente ad un altro composto carbonilico.
4° Una idrossilammina semplice.
5° Terpene ed altri componenti l'essenza inalterati.

Le proprietà del primo composto sono le seguenti:

Cristallizza in grossi prismi massicci, lucenti: pochissimo solubile in acqua a freddo, poco a caldo; più solubile in alcool. più ancora in etere ed in etere acetico. Fonde a 190° e per riscaldamento a temperatura alquanto superiore si trasforma in un miscuglio dei suoi prodotti di ossidazione e di riduzione, cioè in una Diossima ed una Amminossima. L'acido nitroso vi agisce come ossidante e dà la Diossima, che si forma anche per azione dell'ossigeno dell'aria sulla soluzione alcoolica della base. Riduce il Fehling previo riscaldamento con acido cloridrico diluito.

La formazione dell'Idrossilamminossima dimostra:

1° Che nella essenza della S. Ch. è contenuto un composto carbonilico, probabilmente un chetone della formula $C^{10}H^{16}O$.

(1) Journ. Chem. Soc. *97*, 773.

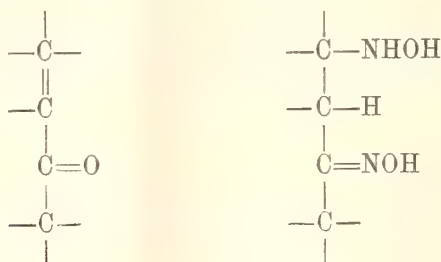
(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Cagliari

2° Che detto chetone ha almeno un doppio legame e quindi è a catena aperta con due doppî legami, od a catena chiusa, monociclico non satrico con un solo doppio legame.

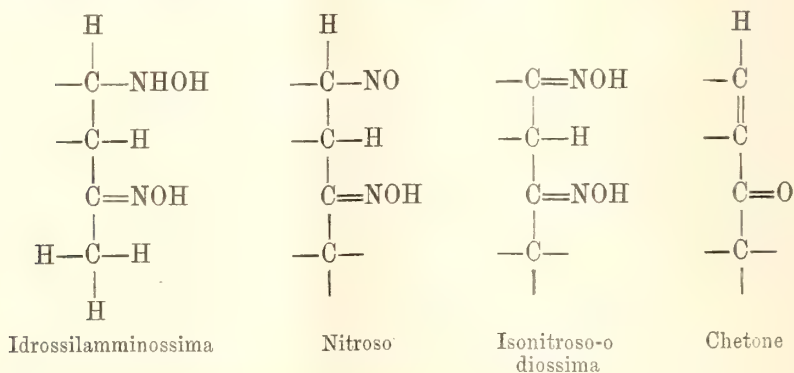
3° Che il doppio legame sta fra due atomi di carbonio in posizione $\beta\ \gamma$ rispetto al carbonile (α).

D'altra parte, il carbonile è chetonico, non aldeidico, dato che l'essenza non colora che stentamente il reattivo di Schiff e non si combina facilmente col bisolfito.

Quindi lo scheletro del chetone intorno al carbonile e la costituzione del composto idrossilamminossimico risulterebbero le seguenti

```
    |              |
  —C—            —C—NHOH
    ||             |
  —C             —C—H
    |              |
    C=O            C=NOH
    |              |
  —C—            —C—
    |              |
```

essendo di regola che il gruppo idrossilamminico vada in posizione γ rispetto a quello ossimico.

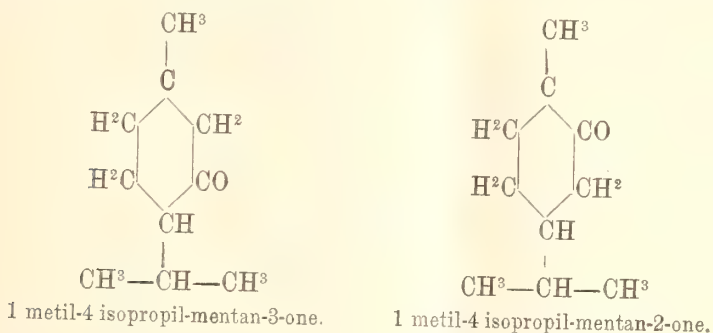
Ora, l'idrossilamminossima con gli ossidanti si trasforma in un prodotto nitroso che per tautomería si cambia in un isonitroso (ossimico). Invero detto nitroso dà un dibenzoilderivato ed è solubile negli alcali e negli acidi, non dà soluzioni colorate, nè si colora in azzurro quando fonde, non dà la reazione di Liebermann. Quindi il carbonio contenente il gruppo nitroso formatosi per ossidazione dell'idrossilamminico, dev'essere attaccato almeno ad un atomo di idrogeno, ossia dev'essere secondario o primario, e gli schemi delle formule del composto idrossilamminessimico, diossimico e del chetone intorno al carbonile si completano nel modo seguente.

```
      H               H                                    H
      |               |                                    |
    —C—NHOH         —C—NO          —C=NOH                —C
      |               |              |                     ||
    —C—H            —C—H           —C—H                  —C
      |               |              |                     |
      C=NOH           C=NOH          C=NOH                 C=O
      |               |              |                     |
   H—C—H            —C—            —C—                   —C—
      |               |              |                     |
      H
Idrossilamminossima  Nitroso     Isonitroso-o            Chetone
                                   diossima
```

Ciò premesso, veniamo alla formula del chetone.

Si ammetta che il chetone contenga il nucleo esametilenico con i due gruppi alchilici (metilico, isopropilico) in posizione para, come la maggior parte dei chetoni monociclici non saturi naturali; e con tale ipotesi, in base al comportamento chimico della idrossilamminossima, si può dedurre la formula di costituzione del chetone. Infatti:

I chetoni esametilenici con un doppio legame ed i due gruppi alchilici in posizione para, si derivano dai due chetoni saturi seguenti:

```
        CH³                          CH³
        |                            |
        C                            C
   H²C/   \CH²                  H²C/   \CO
   H²C\   /CO                   H²C\   /CH²
        CH                           CH
        |                            |
  CH³—CH—CH³                   CH³—CH—CH³
```

1 metil-4 isopropil-mentan-3-one. — 1 metil-4 isopropil-mentan-2-one.

da ognuno dei quali spostando il doppio legame derivano sette isomeri. Scartando per il nostro chetone le formule che non contengono il doppio legame in posizione $\beta\gamma$ rispetto al carbonile, rimangono da prendersi in considerazione tre isomeri di struttura *menten-oni* per ognuno dei due mentanoni, ossia 6 isomeri in tutto.

1° Il Δ 4-8-menten-3-one. Questa formula appartiene al pulegone (chetone della *Menta pulegium*). Evidentemente non può essere il nostro chetone perchè il carbonio β è terziario, e d'altra parte il pulegone dà due idrossilamminossime che fondono diversamente dalla nostra (quella del Semmler a 118°, l'altra del Cusmano a 143°) e dànno entrambe per ossidazione un nitroso composto bleu.

2° Il Δ 1-menten-3-one. Questa formula si deve pure escludere perchè il carbonio β è terziario; essa si attribuisce al calamintone (nell'olio di *Calaminta nepeta*) di cui si conosce l'ossima fusibile a 88° e che non dà idrossilamminossima, la quale d'altronde dovrebbe dare per ossidazione un nitroso bleu.

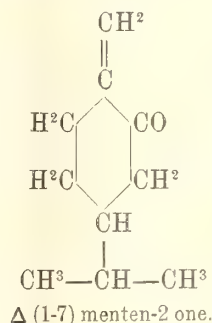
3° Il Δ 4-menten-3-one; formula del mentenone. Non è il nostro, perchè l'ossima f. 66°-67°; e non dà idrossilamminossima probabilmente perchè il carbonio col doppio legame e adiacente al carbonile è legato al gruppo isopropilico, il quale ostacola l'addizione dell'idrossilammina.

4° Il Δ 3-menten-2-one è il carvenone (si ottiene dal diidrocarvone con gli acidi minerali). Non corrisponde al nostro per le proprietà fisiche dei suoi derivati, chè l'idrossilamminossima fonde a 163° e dà per ossidazione un nitroso bleu essendo il carbonio β terziario.

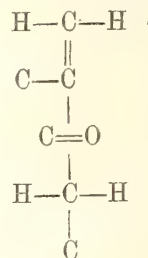
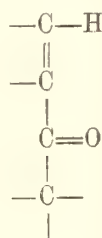
Il △6-menten-2-one è il carvotanacetone (nell' olio di Tuja e per riscalcamento del tanacetone). Non è il nostro perchè dà due idrossilamminossime; una attiva, fus. 95°-97°, l'altra inattiva, fus. 155°-62°: e due ossime; l'attiva, fus. 75°-77°, l' in., fus. 92°.

Rimarrebbe quindi per il nostro chetone, in base alla ipotesi ed ai fatti sperimentali, la formula seguente

CH^2
‖
C
H^2C ⁄ ╲ CO
H^2C ╲ ⁄ CH^2
CH
|
$CH^3—CH—CH^3$

△ (1-7) menten-2 one.

la quale comprende lo schema intorno al carbonile, poc'anzi dimostrato.

—C—H
‖
—C
|
C=O
|
—C—
|

H—C—H
‖
C—C
|
C=O
|
H—C—H
|
C

(Detta formula fu attribuita dal Baeyer ad un chetone che ottenne dal bisnitrosocloruro del tetraidrocarvone ed a cui diè il nome di Terpenone, Di esso però non si conoscono derivati tranne il semicarbasone fus. 224°).

Le formule dei suoi derivati, per azione dell' idrossilammina, sarebbero pertanto le seguenti

CH^2
‖
C
H^2C ⁄ ╲ C=NOH
H^2C ╲ ⁄ CH^2
CH
|
$CH^3—CH—CH^3$

Ossima

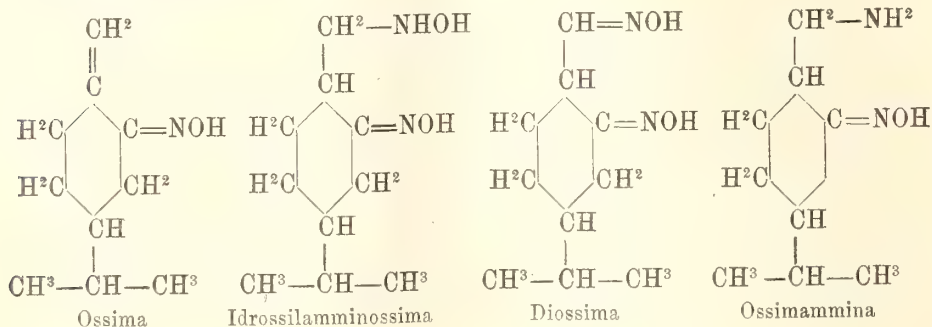
$CH^2—NHOH$
|
CH
H^2C ⁄ ╲ C=NOH
H^2C ╲ ⁄ CH^2
CH
|
$CH^3—CH—CH^3$

Idrossilamminossima

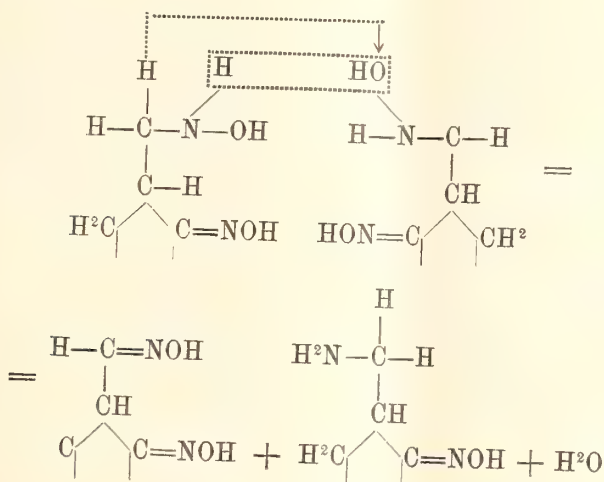
CH=NOH
|
CH
H^2C ⁄ ╲ C=NOH
H^2C ╲ ⁄ CH^2
CH
|
$CH^3—CH—CH^3$

Diossima

$CH^2—NH^2$
|
CH
H^2C ⁄ ╲ C=NOH
H^2C ╲ ⁄
CH
|
$CH^3—CH—CH^3$

Ossimammina

Con la formula dell'idrossilamminossina andrebbero d'accordo anche il suo comportamento col calore: invero il suo gruppo idrossilamminico è attaccato ad un carbonio primario e perciò si distinguerebbe dalle consimili secondarie per una più facile attitudine ados sidarsi e ridursi; il che essa fa simultaneamente trasformandosi in composto diossimico ed aminossimico mediante il calore.

```
     ┌·························┐
     ·                         ↓
     H    ┌H··············HO┐
     |    └/················\┘
 H—C—N—OH          H—N—C—H
     |                  |          =
     C—H                CH
H²C/  \C=NOH   HON=C/  \CH²
   |   |            |   |

                        H
                        |
     H—C=NOH      H²N—C—H
 =     |                |
       CH               CH
    C/  \C=NOH + H²C/  \C=NOH + H²O
    |    |          |   |
```

Con esperienze ulteriori da farsi sul chetone allorchè si potrà riottenere inalterato dai suoi composti o separare direttamente dagli altri componenti dell'essenza della S. Ch., si vedrà se la formula così dedotta è giusta o dovrà modificarsi.

Per ora è certo che i caratteri dei suoi derivati non coincidono con quelli di alcun chetone, della sua formula, conosciuto. Non escludiamo però che il nostro chetone possa essere un loro sterevisomero, e che le differenze fra le proprietà fisiche si debbano attribuire a sterevisomeria più che a isomeria strutturale.

Chimica. — *Azione del cloruro di nitrosile sull'essenza del Bupleurum fruticosum. Nitrosocloruri. Derivati e prodotti di decomposizione. Aldeide diidrocuminica.* Nota III di L. FRANCESCONI ed E. SERNAGIOTTO, presentata dal Socio BALBIANO,

Il nitroso cloruro che si ottiene per azione del cloruro di nitrosile sulle diverse frazioni dell'essenza del *Bupleurum fruticosum* (R. Acc. L.) non si altera sensibilmente nell'acqua fredda e lo si riottiene pressochè inalterato, restando bianco anche dopo alcune settimane. Bollito con acqua, si mantiene pure bianco, perde tuttavia un poco del suo cloro. Il punto di fusione, dopo questo trattamento, scende a 92°.

Lo stesso avviene in una soluzione di acido ossalico, dalla quale si separa senza aver perduto tutto il cloro, e fonde poi a 90-92°.

Con soluzione di carbonato sodico, si decompone all'ebullizione, ma piuttosto lentamente, dando una pasta rosso-bruna.

Con acido acetico sia concentrato che diluito, a freddo si decompone lentamente, assumendo un colore rosso.

A caldo si decompone molto violentemente verso 80°, dando prodotti di cui diremo più avanti. Scaldato al punto di fusione si decompone, sviluppando acido cloridrico ed odore acre, irritante.

Decomponendosi a secco o nelle soluzioni, libera del cloruro ammonico, derivante dal cloridrato di idrossilammina che si elimina.

Reagisce coll'anilina, con la piperidina e l'idrossilammina e con l'alcoolato sodico.

DECOMPOSIZIONE CON ACIDO ACETICO. — La decomposizione più interessante che finora seguimmo, per il nostro nitrosocloruro, è quella che si produce con acido acetico nel modo seguente:

Grammi 14 di nitroso cloruro integrale, purificato lavandolo ripetutamente con alcool e finamente diviso, sono introdotti in una bevuta con 10 cmc. di acido acetico e 30 cmc. di acqua. Si scalda lentamente a bagno-maria.

Dopo alcuni minuti si inizia in varii punti della massa del nitroso cloruro un arrossamento, seguìto da una violenta decomposizione, accompagnata da un forte sviluppo di gas (Acido cloridrico per la massima parte).

La massa diviene vischiosa e rossa e galleggia sull'acqua acida.

Questo prodotto si distilla in corrente di vapore. Si raccolgono così gr. 5 ½ di olio giallo, di odore fortemente pungente, poco meno denso dell'acqua, il cui indice di rifrazione è 1,5075.

Restano indietro, insolubili nell'acido acetico diluito, circa gr. 6 di una pece rossa, che col raffreddamento diventa friabile. Essa è pressochè insolubile in acqua, poco solubile in alcool, molto invece in etere, etere di petrolio, cloroformio, ma da questi solventi e dai loro miscugli, non si potè mai avere cristallizzata. Contiene un poco di Cloro. Seccata su acido solforico a lungo, si può ridurre in polvere, che fonde 68°. È composto azotato. L'analisi diede:

1ª Sostanza gr. 0.2920.

CO_2 gr. 0,7548.

H_2O gr. 0,2478. Corrispondenti a C% 70,47 — H% 9,42 2ª Sostanza gr. 0,3658.

N gr. 24,3; H = 757; T = 29°; pari a N gr. 0,028 — N% 7,65.

La soluzione acetica, separata dalla massa suddetta, resa alcalina con carbonato di sodio, ne precipita ancora piccola quantità, mentre il carbonato trattiene disciolta una una piccola quantità di un prodotto acido, che si può avere saturando la soluzione con acido cloridrico. È un precipitato bianco, che annerisce all'aria e diventa pecioso.

L'olio giallo che distilla in corrente di vapore è quello che ci interessa ora. Si tratta dapprima con bisolfito sodico.

Mettendo gr. 5 di questo olio con circa grammi 30 di una soluzione di bisolfito al 40 %, aggiungendo un poco di alcool, si ha *istantaneamente* un bellissimo precipitato, biancastro, del bisolfito di un composto carbonilico.

Si lascia il tutto a sè per 3-4 giorni, al fine di avere una completa precipitazione, indi si raccoglie sul filtro a pressione e si lava con poca acqua e quindi con alcool. Il precipitato, che diventa bianchissimo, pesa circa grammi 1,4.

Dal filtrato si separa, per aggiunta di acqua, un olio più leggero dell'acqua, il cui indice di rifrazione è: 1,4836 e che non si combina ulteriormente trattato con bisolfito sodico, nè reagisce col cloridrato di semicardazide.

Il bisolfito si decompone con carbonato sodico e si distilla l'olio che si forma in corrente di vapore. Si ha così un olio (gr. 0,7) incoloro, meno denso dell'acqua, il quale preparato di fresco ha un odore assai gradevole che, a grande diluizione, ricorda quello dell'aldeide cinnamica. Esso però col tempo ingiallisce alquanto e l'odore si modifica e ricorda allora quello di alcuni Rincoti. (*Tingis piri*, *Coreus marginatus*, ecc.). Dà facilmente un semicarbazone.

Le acque madri del bisolfito, estratte prima con etere, poi trattate con carbonato sodico, si distillano in corrente di vapore, e danno così circa gr. 0,5 di un olio incoloro meno denso dell'acqua, il cui odore e gli altri caratteri,

come l'indice di rifrazione, il punto di fusione del semicarbazone, sono identici a quelli del precedente avuto dal bisolfito.

Trattato a sua volta con bisolfito sodico, dà un prodotto cristallino, perciò si può ritenere che il prodotto carbonilico è unico, solo il suo bisolfito è alquanto solubile in acqua.

Il fatto che quest'olio colora rapidamente il reattivo di Schiff, che riduce la soluzione ammoniacale di nitrato di argento e l'ossido di argento sospeso in acqua, che si combina *istantaneamente* col bisolfito sodico, col cloridrato di semicarbazide e le idrazine, ci condussero a ritenerlo, come realmente è, un'aldeide più che un chetone.

Costanti fisiche dell'aldeide. — La densità della nostra aldeide, per una temperatura di 13°, è di 0,9825.

Il suo indice di rifrazione va da 1.5280 a 1,5305 (nelle diverse preparazioni, il dato che più spesso abbiamo avuto, è, in media, 1,5280). Rifrazione molecolare, 46,99 Calcolato per un'aldeide $C^{10} H^{14} O \, \text{/}^{2}$ è 45,52. È *otticamente attiva, devia il piano della luce polarizzata a destra*. Bolle, alla pressione di 15 mm, fra i 136° e 140°.

Seccata su solfato di sodio (su cloruro di calcio ingiallisce rapidamente), ed analizzata, dà:

Sostanza, gr. 0.3278. CO^2 gr. 0,9644. H^2O gr. 0,2747

Trovato	C °/₀ 80,23 ;	H °/₀ 9,31.
Calcolato per $C^{10} H^{14} O$	» 80,00 ;	» 9,33.

La formola greggia corrisponde quindi per $C^{10} H^{14} O$, un isomero di due prodotti naturali, il Carvone e la Perilla aldeide.

Proprietà chimiche. Derivati.

Semicarbazone. Gr. 1 di aldeide si sciolgono in cmc. 5 di alcool e si fanno reagire colla quantità calcolata di cloridrado di semicarbazide ed acetato sodico, in soluzione idroalcoolica. La precipitazione è immediata e quantitativa. Il prodotto ottenuto fonde a 190° 196°, ma per cristallizzazione dell'alcool metilico bollente, si ha in lamine molto belle, lucenti, di splendore argentino, che ingialliscono alla luce e fondono costantemente a 197° 198°.

Aldazina. $(C^{10} H^{14} N)^2$. Si scioglie un grammo di aldeide in due o tre cmc. di alcool etilico, ed alla soluzione si aggiunge la quantità calcolata di cloridrato di idrazina, in soluzione idroalcoolica concentrata.

Si nota subito lo sviluppo di bollicine di gas ed un riscaldamento spontaneo, poi, quasi istantaneamente, si forma un precipitato giallo, voluminoso che si raccoglie sul filtro a pressione e si ricristallizza dall'alcool bollente, un poco diluito. Il prodotto si presenta in bellissime lamine, gialle, lucenti, piuttosto grandi, che, seccate, fondono a 111°-112°.

Analisi. Sost. gr. 0,2204. $N =$ cmc. 18,9; $H =$ mm. 753; $T = 17^{\circ}$
$N =$ gr. 0,0215 pari a N % 9,7
Calcolato per $(C^{10} N^{14} N^{2})^{2}$ N % 9,4.

Fenilidrazone. $C^{9} H^{13} CH : N^{2} : H . C_{6} H_{5}$. Su di un grammo di aldeide, sciolto in alcool, si fa agire, in soluzione alcoolica la quantità calcolata di fenilidrazina. La soluzione ingiallisce un poco e si riscalda leggermente, e, se non è troppo diluita, dopo poco tempo si formano lunghi aghi bianco-giallognoli, la cui formazione si agevola aggiungendo un poco di acqua bollente fino a leggero intorbidamento. Il composto si ricristallizza come il precedente. Fonde a 123°126°.

Analisi: Sostanza gr. 0,2714. $N =$ cmc. 27,8 ($H = 760$; $T = 19^{\circ}$)
$N =$ gr. 0,03195; N % 11,77.
Calcolato per $C^{16} H^{20} N^{2}$: N % 11,66.

Parabromofenilidrazone. ($C^{9} H^{13} CH : N_{2} : H\ C^{6} H^{4} Br$). Operando nello stesso modo che per il fenilidrazone, si ottenne pure il parabromofenilidrazone.

Questo cristallizza in laminette poliedriche, di color giallo pallido. Fonde a 127°-129°.

Analisi: Sostanza gr. 0,2100 $N =$ cmc. 15,2 ($H = 760$; $T = 19^{\circ}$)
$N =$ gr. 0,01747; N % 8,32.
Calcolato per $C^{16} H^{19} N^{2} Br$: N % 8,77.

Il semicarbazone, e specialmente il fenilidrazone ed il bromofenilidrazone sono fototropici. Questi ultimi esposti alla luce diventano rossi in pochi istanti e rimessi al buio, *riprendono lentamente il loro colore primitivo.*

Questa proprietà è così marcata, che potemmo stampare alcune fotografie.

Questi composti, come pure l'aldazina, sono pressochè insolubili nell'acqua fredda, un poco solubili nell'acqua calda. Nell'alcool sono abbastanza solubili a caldo, meno a freddo. Solubili invece in cloroformio, benzolo, acetone. Sono, come pure il semicarbazone, *otticamente attivi e destrogiri.*

Ossidazione coll'ossido di argento.

A dimostrare la natura aldeidica del composto carbonilico ed insieme per fare un'indagine sulla sua formola di costituzione, si fece l'ossidazione dell'aldeide in soluzione alcoolica, con ossido di argento, seguendo le indicazioni del Semmler. (*Aetherischen Oele*, 1°, p. 179).

Gr. 5 di nitrato di argento, si precipitano colla quantità calcolata di barite, esente da carbonato. Il precipitato, lavato accuratamente, si scioglie nella minor quantità possibile di ammoniaca, si diluisce e vi si aggiungono gr. 1,75 di aldeide, sospesa in acqua, contenente un poco di alcoole.

Si agita vivamente, in modo da fare un liquido omogeneo, indi si scalda a bagnomaria fino a 60°-70°, in un Becker, mantenendolo a questa tem-

peratura per un paio di ore ed agitando continuamente con un agitatore meccanico.

Si forma subito uno specchio sulle pareti del recipiente, e si ha precipitazione di argento metallico. Si filtra a caldo, il filtrato si scalda ancora per scacciare l'ammoniaca rimasta, si aggiunge quindi acido solforico diluito sino a reazione acida. Si ottiene in questo modo un abbondante precipitato bianco, fioccoso, che si raccoglie a pressione e ricristallizzato dall'alcool bollente si presenta in lunghi aghi, lucenti. È poco solubile a freddo in acqua, tanto che non le impartisce reazione acida, mentre a caldo la soluzione arrossa fortemente la carta di tornasole.

È solubilissimo in alcool, etere, ed a freddo nei carbonati alcalini. Fonde a 116°117°. L'analisi ci dà:

Sostanza gr. 0,2401

CO_2 — 0,6452	C °/₀ — 73,28
H_2O — 0,1656	H °/₀ — 7,66

Calcolato per $C^{10} H^{12} O^2$ C °/₀ 73,2 H °/₀ 7,3.

L'analisi ed il punto di fusione, come altre proprietà, ci conducono a stabilire che si tratti dell'*acido cuminico*.

Ciò è provato pure dal fatto che il miscuglio in parti uguali di questo acido e di acido cuminico all'uopo preparato, presenta il medesimo punto di fusione (116°-117°).

Quindi l'aldeide che si ottiene dal nitroso cloruro del *Bupleurum fruticosum* è un'*aldeide diidrocuminica*.

Nella speranza di limitare l'ossidazione al solo gruppo aldeidico e di ottenere un acido biidrogenato, si fece quindi l'ossidazione dell'aldeide in soluzione *neutra* con ossido d'argento, dapprima sciogliendola in alcool, poi sospendendola semplicemente in acqua, come fa il Wallach per la diidrocuminaldeide che si ottiene dal nitro β fellantrene. (Ann. 340, pag. 5).

Si prepara col metodo indicato l'ossido d'argento, che si sospende in acqua, alla quale poi si aggiunge l'aldeide, in proporzione di una molecola per una di nitrato di argento adoperata, dopo averla emulsionata a sua volta con acqua.

Si scalda per lungo tempo a bagnomaria, senza alzare troppo la temperatura, indi si sottopone il miscuglio a una distillazione in corrente di vapore, per estrarre tutta l'aldeide non ossidata. Si aggiunge ammoniaca e si filtra. Al filtrato si aggiunge, fino a reazione nettamente acida, acido nitrico diluito. Si ha così un precipitato dell'acido formatosi, che si purifica per cristallizzazione dall'alcool caldo. I risultati dell'ossidazione furono sempre gli stessi, cioè non si ottenne che *acido cuminico normale*.

Le deduzioni che si possono trarre dai fatti suesposti formeranno oggetto d'una Nota successiva.'

Chimica vegetale. — *Contributo allo studio sulla formazione degli alcaloidi nel tabacco* [1]. Nota di C. Ravenna e V. Babini, presentata dal Socio G. Ciamician.

In una Nota pubblicata recentemente da Ciamician e Ravenna [2] furono descritte alcune esperienze che avevano lo scopo di risolvere qualche questione relativa all'origine degli alcaloidi nelle piante. La ricerca fu allora eseguita sulla datura e, segnatamente, sul tabacco, e si trovò che, inoculando nelle piante certe so stanze azotate, si ottiene, specie coll'asparagina, un notevole aumento nella quantità totale di alcaloidi. Un aumento rimarchevole, però, si ottenne anche sperimentando con una sostanza non azotata: il glucosio, ed un aumento fu osservato anche sopra piante che non subirono inoculazioni, ma che erano state semplicemente lesionate. I fatti relativi al glucosio ed alla lesione traumatica, presentano, come fu osservato allora, una grande analogia con quanto avviene per l'acido prussico nelle piante cianogenetiche [3]. E poichè, secondo le ipotesi maggiormente accettate, il modo di formazione dell'acido prussico e degli alcaloidi è ben diverso trattandosi, nel primo caso, di materiale di sintesi, e nel secondo di corpi provenienti dalla retrogradazione delle sostanze proteiche, abbiamo voluto ricercare, con una nuova serie di esperienze, fino a qual punto l'accennata corrispondenza di comportamento potesse sussistere. A tale scopo abbiamo ripetuto sulle giovani piante di tabacco, la maggior parte delle esperienze eseguite da uno di noi in uno studio sul *Sorgum vulgare*, relativo all'acido prussico [4].

Furono tolte dal terreno dell'orto agrario dell'Università, dove erano coltivate, cinquanta giovani piante di tabacco e si ripartirono in cinque gruppi di dieci individui ciascuno. Le piante del primo gruppo vennero immerse colle radici in una soluzione nutritiva, contenente per litro:

Nitrato di calcio	Gr.	1,00
Cloruro di potassio . . .	»	0,25
Solfato di magnesio . . .	»	0,25
Fosfato monopotassico . . .	»	0,25
Cloruro ferrico		traccie

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica agraria della R. Università di Bologna.

[2] Questi Rendiconti, 20, 1, 614 (1911).

[3] M. Treub, Annales du Jardin botanique de Buitenzorg, 13, 1 (1896); ibidem, 4, serie 2ª, 86 (1904); C. Ravenna e A. Peli, Gazzetta chimica italiana, 37, 2, 586 (1907); C. Ravenna e M. Zamorani, *Le stazioni sperimentali agrarie italiane*, 42, 389 (1909).

[4] C. Ravenna e A. Peli, loc. cit.

Le piantine del secondo gruppo si immersero in una soluzione priva di nitrati, ottenuta sostituendo alla precedente al nitrato di calcio, un po' di carbonato di calcio.

Le piante del terzo gruppo si immersero in una soluzione nutritizia uguale a quella del primo e si posero in luogo oscuro; per quelle del quarto e del quinto gruppo si adoperò la stessa soluzione alla quale era stato aggiunto il 2 per cento di glucosio e si coltivarono: il quarto gruppo alla luce, il quinto all'oscurità.

L'esperienza si iniziò il 23 giugno e a cominciare dai primi di luglio, venivano, di quando in quando, prelevate le piante, una per ciascun gruppo, ed in esse si determinava il contenuto in nicotina. L'analisi fu eseguita col metodo di Kissling (1), ed i risultati sono riferiti a cento parti in peso di pianta verde al momento della raccolta dal terreno, cioè all'inizio dell'esperienza. Siccome il metodo di Kissling comporta l'essiccamento del materiale in esame, abbiamo calcolato anche il per cento sulla pianta secca; ma non crediamo di dover trarre da questi ultimi dati conclusione alcuna, perchè sono in dipendenza delle forti variazioni subìte dalla sostanza secca stessa.

Esponiamo nel quadro che segue, i risultati ottenuti:

(1) Beilstein, 3ª edizione, vol. 4°, pag. 855.

Numero d'ordine	CONDIZIONI D'ESPERIENZA	PESO VERDE (alla raccolta dal terreno)	PESO SECCO	$H_2SO_4 \frac{N}{10}$	NICOTINA per cento di sostanza verde	NICOTINA per cento di sostanza secca
		Gr.	Gr.	c. c.		
	Con nitrati (luce)	35,0	4,1	4,2	0,097	0,84
	Senza nitrati (luce). . . .	42,5	5,0	7,0	0,133	1,13
1	Con nitrati (buio)	50,5	5,7	3,2	0,051	0,45
	Con nitrati e glucosio (luce)	27,5	4,5	5,0	0,147	0,90
	Con nitrati e glucosio (buio)	45,0	5,7	4,7	0,084	0,67
	Con nitrati (luce)	30,0	4,0	2,0	0,054	0,40
	Senza nitrati (luce). . . .	33,0	4,0	3,6	0,088	0,73
2	Con nitrati (buio)	45,5	5,0	10,0	0,178	1,62
	Con nitrati e glucosio (luce)	25,5	3,3	6,6	0,210	1,62
	Con nitrati e glucosio (buio)	40,5	5,7	5,0	0,100	0,71
	Con nitrati (luce)	27,5	3,8	2,3	0,068	0,49
	Senza nitrati (luce) . . .	29,0	3,8	2,8	0,078	0,60
3	Con nitrati (buio)	41,5	4,5	6,1	0,119	1,10
	Con nitrati e glucosio (luce)	22,5	3,5	6,4	0,230	1,48
	Con nitrati e glucosio (buio)	39,0	5,0	6,8	0,141	1,10
	Con nitrati (luce)	26,5	5,0	2,7	0,082	0,44
	Senza nitrati (luce) . . .	28,0	3,5	2,5	0,072	0,58
4	Con nitrati (buio)	32,0	3,2	2,4	0,061	0,61
	Con nitrati e glucosio (luce)	20,5	2,7	2,4	0,095	0,72
	Con nitrati e glucosio (buio)	39,0	4,2	2,7	0,056	0,52
	Con nitrati (luce)	25,5	3,8	5,0	0,158	1,07
	Senza nitrati (luce) . . .	27,0	3,5	4,5	0,135	1,04
5	Con nitrati (buio)	27,0	2,5	3,0	0,090	0,97
	Con nitrati e glucosio (luce)	16,5	2,0	2,0	0,098	0,81
	Con nitrati e glucosio (buio)	36,0	5,0	3,2	0,072	0,52

Numero d'ordine	CONDIZIONI D'ESPERIENZA	PESO VERDE (alla raccolta dal terreno)	PESO SECCO	$H_2SO_4 \frac{N}{10}$	NICOTINA per cento di sostanza verde	NICOTINA per cento di sostanza secca
		Gr.	Gr.	c. c.		
6	Con nitrati (luce)	22,0	3,2	3,0	0,110	0,75
	Senza nitrati (luce) . . .	26,0	3,5	3,2	0,100	0,74
	Con nitrati (buio)	20,0	2,0	2,0	0,081	0,81
	Con nitrati e glucosio (luce)	14,5	2,7	1,5	0,084	0,45
	Con nitrati e glucosio (buio)	32,5	4,0	3,0	0,075	0,61
7	Con nitrati (luce)	21,0	4,0	3,0	0,115	0,61
	Senza nitrati (luce) . . .	22,5	3,2	2,1	0,075	0,53
	Con nitrati (buio)	18,0	1,5	2,6	0,117	1,40
	Con nitrati e glucosio (luce)	13,5	2,0	1,8	0,108	0,73
	Con nitrati e glucosio (buio)	26,0	2,8	3,0	0,093	0,87
8	Con nitrati (luce)	20,5	4,0	4,2	0,166	0,85
	Senza nitrati (luce) . . .	21,0	3,5	4,0	0,154	0,92
	Con nitrati (buio)	15,0	1,5	2,0	0,108	1,08
	Con nitrati e glucosio (luce)	13,0	2,0	3,5	0,218	1,42
	Con nitrati e glucosio (buio)	22,0	2,5	3,0	0,110	0,97
9	Con nitrati (luce)	18,5	4,0	3,0	0,131	0,61
	Senza nitrati (luce) . . .	20,5	3,5	3,0	0,118	0,70
	Con nitrati (buio)	14,0	1.5	1,7	0,098	0,95
	Con nitrati e glucosio (luce)	8,5	1,8	1,7	0,162	0,76
	Con nitrati e glucosio (buio)	21,0	3,0	2,2	0,085	0,59
10	Con nitrati (luce)	13,0	3.0	3,0	0,187	0,81
	Senza nitrati (luce) . . .	13,0	2,0	2,8	0,174	1,13
	Con nitrati (buio)	10,0	1,0	2,5	0,202	2,02
	Con nitrati e glucosio (luce)	7,0	1,5	3,2	0,370	1,72
	Con nitrati e glucosio (buio)	19,0	2,8	0,8	0,034	0,23

I risultati esposti nel precedente quadro, non possono autorizzarci a conclusioni definitive, soprattutto perchè molte delle percentuali riferentesi ad ogni singola condizione di esperienza, sono fra di loro considerevolmente discordi.

Riservandoci quindi di continuare ad estendere questo studio nella primavera ventura, faremo per ora soltanto qualche considerazione sui risultati medî, quali appariscono dal seguente specchietto:

Condizioni d'esperienza	Peso verde medio	Peso secco medio	Nicotina	
			per cento di sostanza verde	per cento di sostanza secca
	Gr.	Gr.		
Con nitrati (luce)	23,9	3,9	0,117	0,69
Senza nitrati (luce)	26,2	3,6	0,113	0,81
Con nitrati (buio)	27,3	2,8	0,110	1,10
Con nitrati e glucosio (luce)	16,9	2,6	0,172	1,06
Con nitrati e glucosio (buio)	32,0	4,1	0.085	0,68

Le percentuali sulla sostanza verde sono calcolate, come già si disse, in base al peso che avevano le piante al momento in cui, tolte dal terreno, furono poste nelle soluzioni acquose. In tal guisa appariscono le variazioni nella quantità assoluta di nicotina che più ci interessano, e non quelle relative al mutato peso delle piante durante il periodo dell'esperienza. D'altro canto, il calcolo in base al peso verde della pianta al momento dell'analisi, non poteva essere rigoroso perchè molte foglie si erano seccate.

Osservando dunque le percentuali medie calcolate sulla sostanza verde, si vede che il maggior contenuto in nicotina è nelle piante vissute in soluzione nutritizia completa, con glucosio, alla luce. Ciò analogamente ai risultati di Ciamician e Ravenna ed in accordo con quanto avviene per l'acido cianidrico nelle piante cianogenetiche. Seguono, per ricchezza di nicotina, le piante dei primi tre gruppi il cui contenuto medio è pressochè uguale, ma con una leggera prevalenza nelle piante alla luce con nitrati. Per l'acido cianidrico, invece, le cose vanno diversamente, perchè è dimostrato che esso viene consumato in gran parte quando le piante che lo contengono si trovano al buio o in soluzioni prive di nitrati. Da ultimo risulta che la minor percentuale si è trovata nelle piante tenute al buio in soluzione con glucosio. Non crediamo però che si tratti di una diminuzione della quantità iniziale di nicotina: noi infatti, all'inizio delle esperienze, prelevammo dal terreno, contemporaneamente alle piante da immergersi nelle varie soluzioni, altre dieci piante, nelle quali fu determinata subito la nicotina. Abbiamo trovato

che ne contenevano in media il 0,057 per cento di sostanza verde, ed il 0,40 per cento di sostanza secca.

Sembra perciò, che la quantità assoluta di nicotina sia aumentata in tutti i casi sperimentati, avendosi il massimo aumento per le piante con glucosio alla luce, ed il minimo per quelle con glucosio al buio. Allo stato di sofferenza in cui queste ultime si trovavano, è probabilmente da ascriversi l'arresto della formazione di alcaloidi.

Continuando questo studio, ricercheremo anche se all'aumento in nicotina determinato dal glucosio, corrisponda o meno un proporzionale accrescimento nel contenuto di sostanze proteiche o di altri corpi azotati; ci riserbiamo quindi di concludere sulle presenti esperienze quando la ricerca sarà completata.

Chimica fisica. — *La densità e la rifrazione nel sistema furfurolo + acqua* [1]. Nota di F. Schwers, presentata dal Socio R. Nasini.

Il furfurolo e l'acqua non sono miscibili in tutte le proporzioni che sopra 120°; la curva di solubilità, che è stata studiata dal Rothmund mostra che alla temperatura ordinaria circa 7 % di furfurolo si sciolgono nell'acqua e che 4 % d'acqua si scialgono nel furfurolo. Queste soluzioni sono abbastanza concentrate per permettere uno studio della densità e della rifrazione, interessante sotto varî aspetti.

Densità dei miscugli furfurolo + acqua.

Il furfurolo che ho adoperato aveva, dopo rettificazione, le densità seguenti: 1,15663 a 22°6 [2], 1,12032 a 56°3 e 1,09966 a 75°2. Alla temperatura di 20°, si avrebbe 1,15933, numero che concorda molto bene con quello di Brihl [3], che è 1,1594 alla stessa temperatura.

Tre soluzioni diluite ed una soluzione concentrata sono state preparate, e la loro densità determinata a differenti temperature in un termostato già descritto [4]; comparando queste determinazioni coi numeri trovati mediante la formula teorica $d_v = \dfrac{p_1 + p_2}{\dfrac{p_1}{d_1} + \dfrac{p_2}{d_2}}$, si può studiare come varia colla tempe-

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Pisa.
[2] La densità si riferisce naturalmente all'acqua a 4° = 1.
[3] Lieb. Annalen, 235 (1886), 7.
[4] Acad. Roy. de Belg., 1908, 816.

ratura la concentrazione della densità $\frac{d - d_v}{d}$, o C_v, come è stato fatto per numerose altre miscele binarie (¹). La tavola seguente dà i risultati delle esperienze:

4,6217 °/₀ furfurolo + 95,3783 °/₀ acqua.

t^o	$d\,t^o/4^o$	d_v	d_v/d	C_v
23°4	1,00547	1,00382	0,99836	0,164
34 8	1,00159	1,00017	0,99858	0,142
54 95	0,99233	0,99131	0,99897	0,103
62 8	0,98792	0,98717	0·99924	0,076
74 1	0,98102	0;98059	0·99956	0,044

5,6935 °/₀ furfurolo + 94,3065 °/₀ acqua.

t^o	$d\,t^o/4^o$	d_v	d_v/d	C_v
22°2	1,00765	1,00563	0·99800	0.200
34 55	1,00340	1,00167	0,99828	0,172
55 5	0,99360	0,99233	0,99872	0,128
62 7	0,98750	0,98848	0,99892	0,108
74 75	0.98214	0,98130	0;99915	0,085

6,5624 °/₀ furfurolo + 93;4376 °/₀ acqua.

t^o	$d\,t^o/4^o$	d_v	d_v/d	C_v
22°75	1,00908	1,00670	0,99764	0,236
34 75	1,00478	1,00274	0,99797	0,203
55 45	0,99495	0,99340	0,99844	0,156
63 2	0,99047	0,98913	0,99865	0,135
74 45	0.98360	0,98249	0,99887	0·113

96,340 °/₀ furfurolo + 3;660 °/₀ acqua.

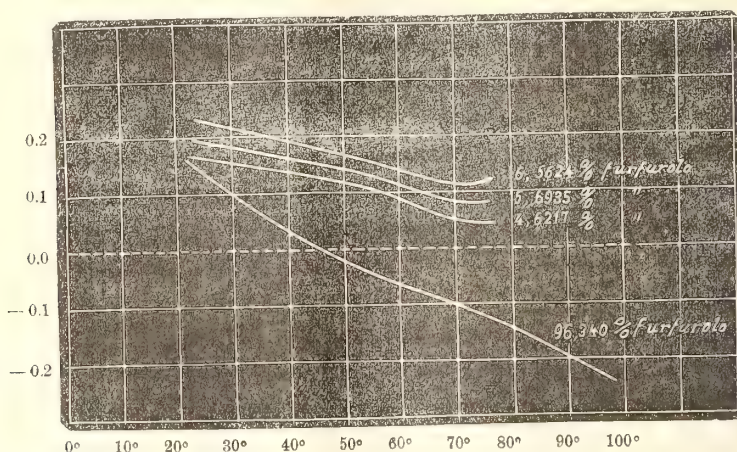
t^o	$d\,t^o/4^o$	d_v	d_v/d	C_v
22°75	1,15149	1,14977	0,99850	0,150
34 95	1.13773	1,13708	0,99943	0,057
55 1	1,11541	1,11597	1,00050	— 0,050
62 7	1,10711	1,10790	1,00072	— 0,072
75 0	1,09340	1,09474	1,000123	— 0,123
97 6	1,06787	1,07033	1,000230	— 0,230

Nel diagramma in cui sono riprodotti questi numeri, si vede che le curve di contrazione ottenute per le tre soluzioni diluite mostrano qualche particolarità a comune.

1) Per queste tre soluzioni si produce una leggera contrazione della densità a tutte le temperature esaminate.

2) L'andamento generale di ciascuna curva corrisponde a una diminuzione della contrazione coll'aumento della temperatura.

(¹) Journ. Chim. phys., 1911, pag. 24.

3) Ciascuna di queste curve presenta verso 55° un massimo seguìto da un incurvamento abbastanza marcato, dopo il quale la curva ha una tendenza a divenire parallela all'asse delle ascisse. Sarebbe stato interessante di proseguire il fenomeno a più alta temperatura; ma nel caso di queste soluzioni ricche in acqua accade che il mantenerle parecchie ore a una temperatura troppo vicina al punto d'ebullizione dell'acqua rende inevitabile la produzione di bolle gassose nel picnometro, vietando così una determinazione esatta.

Se d'altra parte guardiamo la curva che si riferisce alla soluzione concentrata, si vede che si comporta differentemente. La curva è molto più inclinata sull'asse delle ascisse, taglia quest'asse già verso 45° e diviene negativa (dilatazione); poi s'allontana un poco dal detto asse formando una incurvazione con un massimo verso 70°, dopo il quale la curva riprende il suo comportamento regolare, che mantiene almeno fino a 95°, temperatura ultima delle esperienze. Questo è insomma il comportamento ordinario presentato da parecchi sistemi già esaminati.

Il fatto che per le soluzioni concentrate le curve sono più inclinate sull'asse delle ascisse, e divengono negative a una temperatura più bassa, è già stato osservato, particolarmente per le sostanze cicliche, come le miscele di m-cresol ed acqua (¹). Ma il fenomeno più interessante è che per le soluzioni diluite, le curve di contrazione hanno un comportamento particolare, come l'ho già osservato in due casi: per i miscugli d'acqua col diacetilene e coll'etere acetacetico (²). L'analogia continua nel senso che

(¹) Journ. Chim. phys., 1911, pag. 50.
(²) Journ. Chim. phys., 1911, pp. 30-34.

queste soluzioni hanno un odore acre, molto spiacevole — che s'aggiunge all'odore proprio del furfurolo — e che è identico a quello che si nota nel caso delle due altre sostanze nominate. Anche come nel loro caso, basta mantenere per un certo tempo le soluzioni di furfurolo nel termostato (verso 50-60°) per fare sparire quest'odore cattivo che non si mostra più dopo raffreddamento. Una terza analogia si ha nel senso che le soluzioni concentrate di furfurolo e di diacetiletilene hanno lo stesso odore che i prodotti puri.

È difficile sostenere l'ipotesi della formazione d'un terzo composto: non solamente è impossibile d'isolare per distillazione altra cosa che il furfurolo e l'acqua, ma anche perchè sarebbe molto strano che questo composto disparisse a una temperatura tanto bassa (circa 55°) senza provocare la formazione di bolle gassose nel picnometro; la scomparsa d'un prodotto darebbe in più alterazioni maggiori nella densità, perchè bisogna non dimenticare che questo cambiamento nella forma della curva corrisponde solamente a un piccolo cambiamento nella grandezza assoluta della densità. Finalmente bisognerebbe spiegare in questa ipotesi perchè il fatto sia particolare alle soluzioni diluite e non si produce colle soluzioni concentrate.

È difficile dire per il momento se questo fenomeno non è in relazione colla dissociazione elettrolitica, perchè non esistono — a mia conoscenza — determinazioni della conduttibilità per le soluzioni acquose di furfurolo, non più che per quelle di diacetiletilene ed etere acetacetico. Questo studio meriterebbe d'esser fatto e dovrebbe naturalmente farsi parallelamente a quello della densità e negli stessi intervalli di temperatura.

Esiste anche un'altra somiglianza tra le soluzioni acquose di diacetiletilene e di furfurolo: si tratta della rapidità di dissoluzione. Quando si aggiunge un poco d'acqua a del furfurolo, senza oltrepassare la saturazione, si osserva che il liquido diviene subito omogeneo dopo una lieve agitazione; ma quando si tratta delle soluzioni ricche in acqua, la dissoluzione completa richiede qualche ora, malgrado un'agitazione continua del liquido. Questo si verifica tanto per il furfurolo quanto per il diacetiletilene o l'etere acetacetico.

Mi contento del resto di fare un semplice raffronto, che — almeno per il momento — non può essere di alcun soccorso per spiegare il comportamento particolare delle curve di contrazione: esiste infatti un « tempo di dissoluzione » molto lungo — e non ancora stato studiato — per numerosi altri sistemi binarî, come l'etere etilico, gli eteri composti e sostanze cicliche, come l'anilina, il cresolo e la chinolina, tutte in soluzione nell'acqua.

Dal punto di vista chimico, c'è tanto poca somiglianza fra il furfurolo — un'aldeide ciclica — e i due eteri composti alifatici di cui si trattava sopra, che sarebbe temerario di voler emettere una spiegazione d'ordine generale — tenendo conto della costituzione chimica — sulla base d'un

materiale sperimentale tanto ristretto e tanto disparato. Tra le sostanze che converrebbe esaminare prima di tutto, citerò l'acetacetone di una parte, e dall'altra derivati furilici più solubili nell'acqua, come l'alcool furilico; sarebbe forse anche interessante di studiare qualche derivato della serie pirrolica.

Come ho già fatto osservare nel lavoro precedente, le proprietà olfattive di queste soluzioni non possono essere misurate; sono del resto più o meno bene percepite secondo la perfezione del senso olfattivo dell'osservatore. Eppure sono interessanti a considerarsi, quando vengono a corroborare altre proprietà caratteristiche, come in questo caso il comportamento irregolare delle curve di densità.

Indice di rifrazione delle miscele furfurolo + acqua.

Insieme colle determinazioni di densità, ho misurato l'indice di rifrazione delle soluzioni di furfurolo ed acqua. L'apparecchio che ho adoperato è un gran spettrometro di Hildebrandt, che permette facilmente una lettura a meno di 5″, corrispondente circa a 1 unità della quinta decimale. La sorgente luminosa era fornita da un tubo di Geisler contenente un miscuglio d'idrogeno e d'elio. La riga gialla caratteristica dell'elio ha come lunghezza d'onda $\lambda = 587{,}6\,\mu\mu$, appena $2\,\mu\mu$ di meno che la riga gialla del sodio; questo non dà una differenza sensibile nella grandezza dell'indice che per le sostanze con grande dispersione. Siccome la maggioranza delle determinazioni usuali d'indice si riferiscono almeno alla riga D, si ha una disposizione che permette di conoscere l'indice per il λ del sodio, senza che sia bisogno di trasporre la sorgente luminosa, evitando una perdita di tempo e una regolazione delicata [1]. L'indice fu determinato inoltre per la riga rossa dell'idrogeno H_α ($\lambda = 656{\cdot}3\,\mu\mu$) e per la riga verde H_β ($\lambda = 486{\cdot}1\,\mu\mu$). Siccome la riga violetta H_γ era più debole e quindi più difficile a collimare esattamente, l'indice non fu determinato per questa lunghezza d'onda; si trattava di poter fare misure coll'approssimazione massima per calcolare la « contrazione dell'indice di rifrazione » dei miscugli, che è molto debole nel caso del sistema furfurolo + acqua.

Per il furfurolo puro, ho trovato le costanti seguenti:

	H_α	H_e	H_β
22°1	1,51753	1,52497	1,54468
32 3	1,51243	1,51978	1,53932
46 5	1,50526	1,51255	1,53286
75 0	1,49088	1,49788	1,51761

[1] Nel caso d'una grande dispersione, una formula d'interpolazione (Cauchy) permette di calcolare l'indice con un'esattezza eguale a quella di una misura diretta.

Secondo Brühl [1] si ha a 20° $H_\alpha = 1,51862$, $D = 1,52608$ e $H_\beta = 1,54566$; alla stessa temperatura, le mie esperienze darebbero i numeri seguenti: $H_\alpha = 1·51858$, $H_e = 1·52602$ e $H_\beta = 1·54578$. Come si vede, l'accordo è quasi completo, come del resto per la densità. Per l'acqua i risultati sono bene d'accordo con quelli di Ketteler [2], che ha fatto determinazioni molto esatte fino a 100°.

Nelle tavole seguenti è stato riportato: l'indice osservato n, quello calcolato secondo la formula $n_v = \dfrac{p_1 + p_2}{\dfrac{p_1}{n_1} + \dfrac{p_2}{n_2}}$ [3], il rapporto n_v/n e la contrazione dell'indice C_n. Nella colonna seguente, si trova il valore della contrazione C_v alla stessa temperatura, donde si deduce il rapporto $\dfrac{C_v}{C_n}$ o la « *costante di rifrazione* A »

°/₀ furfurolo	°/₀ acqua	$t°$	$n\,H_\alpha$	n_v	$n_v : n$	C_n	C_v	A
96·3400	3·6600	23°7	1,50963	1,50898$_5$	0,99957$_3$	0,0427	0·143	*3·35*
6·5624	93·3476	21 75	1,34272	1,34180$_7$	0,99932	0,068	0·237	*3·48*
5·6935	94·3065	23 8	1,34091	1,34013$_2$	0,99942	0,058	0·196	*3·38*
4·6217	95·3783	24 05	1,33894	1,33833$_7$	0,99953$_5$	0,046$_5$	0·162	*3·48*
			$n\,H_e$					
96·3400	3·6600	23°7	1,51682	1.51613$_5$	0,99954$_8$	0,045$_2$	0·143	*3·16*
6·5624	93·4376	21 75	1,34496	1·34396$_3$	0,99925$_9$	0,074$_1$	0·237	*3·20*
5·6935	94·3065	23 8	1,34310	1·34225	0,99936$_7$	0·063$_3$	0·196	*3·10*
4·6217	95·3783	24 05	1·34107	1,34040$_7$	0,99950$_5$	0·049$_5$	0·162	*3·27*

°/₀ furfurolo	°/₀ aoqua	$t°$	$n\,H_\beta$	n_v	$n_v : n$	C_n	C_v	A
96·3400	3·6600	23°7	1,53594	1·53513	0·99947$_3$	0,052$_7$	0·143	*2·71*
6·5624	93·4376	21 75	1,34998	1,34872	0·99906$_6$	0,093$_4$	0·237	*2·54*
5·6935	94·3065	23 8	1,34806	1,34702$_6$	0·99923$_4$	0,076$_7$	0·196	*2·55*
4·6217	95·3783	24 05	1,34587	1.34505$_6$	0·99939$_5$	0,060$_5$	0·162	*2·68*

Un'altra serie è stata fatta a una temperatura più elevata.

°/₀ furfurolo	°/₀ acqua	$t°$	$n\,H_\alpha$	n_v	$n_v : n$	C_n	C_v	A
96·3400	3·6600	30°3	1,50622	1,50562$_2$	0·99970$_9$	0,0291	0·091	*3·13*
6·5624	93·4376	31 85	1,34127	1,34049$_1$	0·99941$_9$	0,0581	0·211	*3·63*
5·6935	94·3065	35 4	1,33924	1,33857$_3$	0·99950$_2$	0·049$_8$	0·170	*3.41*
4·6217	95·3783	37 85	1,33690	1,33637$_8$	0·99960$_9$	0,039$_1$	0·136	*3·47*
			$n\,H_e$					
96·3400	3·6600	30°3	1,51336	1,51287$_7$	0·99968$_1$	0·031$_9$	0·091	*2·86*
6·5624	93·4376	31 85	1,34351	1,34264$_5$	0·99935$_6$	0·064$_4$	0·211	*3.28*
5·6935	94·3065	35 4	1,34143	1,34070	0·99945$_4$	0·054$_6$	0·170	*3·12*
4.6217	95·3783	37 85	1,33902	1,33844$_4$	0·99957	0·043	0·136	*3·16*
			$n\,H_\beta$					
6,5624	93·4376	31°86	1,34854	1,34752$_2$	0,99924$_5$	0,075$_5$	0·211	*2·79*
5,6935	94·3065	35 4	1,34639	1.24546$_7$	0,99931$_5$	0,068$_5$	0·170	*2·48*
4·6217	95·3783	37 85	1,34376	1,34307$_9$	0,99941$_4$	0,050$_6$	0·136	*2·69*

(1) Loc. cit.

(2) Pogg. Annalen, 193 (1888).

(3) Journ. Chim. phys., 1910, 641.

Risulta da queste tavole che tutte le miscele hanno per indice di rifrazione più grande di quello calcolato colla formula, come accade per la densità. Ma questa « contrazione » dell'indice è tanto piccola, che la costante di rifrazione A $\left(\text{o il rapporto } \frac{C_v}{C_n}\right)$ varia abbastanza in conseguenza di piccoli errori d'osservazione. È già bisogno lavorare con molta accuratezza e ripetere le esperienze per ottenere una costanza dell'ordine di quella che è stata trovata.

Siccome il sistema furfurolo + acqua è il solo esaminato della serie fusilica, mi debbo contentare di far osservare che A (un poco superiore o inferiore a 3, secondo la lunghezza d'onda), è dello stesso ordine di grandezza di quello che si ha per numerosi altri sistemi finora studiati. In questo riguardo, il lavoro dovrà essere completato per lo studio di altri derivati furilici.

Ma l'esame del sistema furfurolo + acqua suggerisce già qualche considerazione interessante:

1) Alla stessa temperatura e per la stessa lunghezza d'onda, A è sensibilmente costante; le differenze non eccedono l'ordine dell'errore totale da cui possono essere affetti i risultati.

2) Alla stessa temperatura, il valore medio di A varia abbastanza secondo la lunghezza d'onda: A è approssimativamente 3·4 per H_α, scende a 3·2 per H_e e a 2·6 per H_β. Questa diminuzione di A risulta dall'aumento di C_n e si trova assai bene in rapporto coll'aumento dell'indice secondo la riga: anche nell'indice, la differenza è press'a poco 2·5 volte più grande tra H_e e H_β che tra H_e e H_γ. Questo fenomeno è generale; ma i sistemi binarî, su i quali esistevano finora determinazioni a differenti λ, fornivano tutti una piccola dispersione; per ciò le differenze erano troppo poco marcate per permettere una conclusione sicura. Per esempio, ho trovato [1] per i miscugli alcool-acqua che $A = 3{\cdot}382$ per la riga del Li ($\lambda = 670\,\mu\mu$), 3,365 per quella del sodio ($\lambda = 589\,\mu\mu$) e 3·360 per quella del Tallio ($\lambda = 535\,\mu\mu$). Per altri sistemi binarî, riguardo ai quali pubblicherò prossimamente, il fenomeno è più nettamente marcato, e tanto più in quanto almeno uno dei composti ha un potere dispersivo più grande.

Una osservazione interessante scaturisce dall'esame del sistema furfurolo + acqua: la differenza nel valore di A per le differenti lunghezze d'onda è indipendente dalla concentrazione, è la stessa per una soluzione a 4 % che per una soluzione a 96 % di furfurolo, mentre solo il furfurolo ha un potere dispersivo grande e l'acqua lo ha molto debole. È dunque la sostanza

(1) Journ. Chim. phys., 1910, 644 (vide erratum, id., 1911, 197); Mém. Acad. Roy. Belg., 1911, 17.

col potere dispersivo intenso che ha imposto il suo carattere alla costante di rifrazione A.

Bisognerà non dimenticare questo fatto quando si tratterà di stabilire una teoria generale dei fenomeni osservati, teoria che manca ancora, per difetto di materiale esperimentale. Insomma, questo è un corollario del fatto che — per una lunghezza d'onda determinata — A è costante qualunque sia la concentrazione; si vede dunque che questa proposizione resta vera per altre λ, anche quando si tratta di sostanze a potere dispersivo molto intenso.

3) Considerando le esperienze fatte a una temperatura più elevata, si vede poca differenza nel valore di A: la media è press'a poco la stessa che a 25°. Fo astrazione dalla soluzione a 95,34 %, per la quale si ha una diminuzione di A tanto per H_α che per H_e (per H_β la determinazione non era possibile con una esattezza assai grande). Senza voler negare che A diminuisce coll'elevazione di temperatura, credo pure che in questo caso la differenza proviene in gran parte da difficoltà di osservazione: infatti, siccome C_v e C_n diminuiscono molto rapidamente coll'aumento della temperatura, il valore di A diviene molto incerto. Non voglio con ciò dire che la temperatura sia senza influenza sul valore di A: probabilmente vi è una piccola diminuzione, come nel caso dei miscugli piridina + acqua (¹), allorchè le sostanze alifatiche, miste coll'acqua, dànno un leggero aumento di A quando la temperatura s'innalza. È a deplorare che non si possano determinare sperimentalmente le variazioni di C_n fino a 75°, come fu fatto per le variazioni di C_v. Infatti, se A varia un poco colla temperatura, è verosimile che questa variazione sia leggera e regolare; in altri termini, che le curve C_n abbiano lo stesso comportamento generale che le curve C_v, come ho dimostrato per i miscugli acetone + acqua (²). È dunque a prevedere che le curve che mostrano come varia C_n con la temperatura, si presenterebbero coll'incurvazione caratteristica osservata per le curve C_v. Spero di trovare un esempio di questo genere, in cui si possa fare questa verificazione sperimentale.

Riassumendo, la sola variazione di A bene marcata è quella che subisce secondo la lunghezza d'onda; mentre le piccole variazioni di A, secondo la concentrazione o la temperatura sono dell'ordine di grandezza degli errori sperimentali; è vero che, come ho già detto, lo studio del sistema furfurolo + acqua è particolarmente difficile. Il problema sarebbe da completare collo studio d'altri derivati della serie del furano più solubili nell'acqua, come l'alcool furilico; mi propongo di farlo prossimamente.

Colgo l'occasione di esprimere i miei vivi ringraziamenti al prof. Raffaello Nasini, il quale benevolmente mi ha accolto nel suo laboratorio, per l'interesse che ha mostrato prendere alle mie ricerche.

(¹) Journ. Chim. phys., 1910, 694.

(²) Journ. Chim. phys., 1910, 666; id. 1911, 66 e figg. 26-27.

Chimica fisica. — *Sugli spettri di assorbimento di sali inorganici complessi.* Nota preliminare di ELENA VALLA, presentata dal Socio R. NASINI [1].

Gli studî degli spettri d'assorbimento delle sostanze in soluzione riguardano per ora soprattutto le combinazioni organiche, le sostanze coloranti, e in questo campo sono state trovate importanti regolarità circa l'influenza della sostituzione di radicali diversi nella molecola sulla posizione delle strie di assorbimento. Nel campo inorganico invece le ricerche hanno un'estensione assai minore: il resultato di indole generale più importante dal punto di vista chimico si ha nella legge provata sperimentalmente da Ostwald (*Zeit. f. phys. Chem. 9, 579*) che l'assorbimento di un elettrolita completamente dissociato si compone additivamente dell'assorbimento dello ione positivo e di quello dello ione negativo, e che perciò il colore di una soluzione diluita dipende dal colore degli ioni liberi. Dal lato pratico le applicazioni degli spettri di assorbimento in chimica organica si limitano soprattutto alla determinazione quantitativa o al riconoscimento di alcune combinazioni.

Gli studi del Werner [2], del Miolati ecc. da una parte, di Bodländer ed Abegg [3] dall'altra, han portato nuova luce e nuovi metodi e criterii di ricerca per le combinazioni complesse e sopratutto per gli ioni complessi, metodi essenzialmente fisico-chimici. Ora nel campo inorganico non è stata sin qui intrapresa alcuna ricerca sistematica d'indole generale per mettere in rilievo quali influenze abbia sullo spettro d'assorbimento di una data combinazione o, per dir meglio, di un dato ione il formarsi di uno ione complesso. Per tale studio si prestano bene i metallo-ammoniacati, in special modo del cobalto e del cromo, giacchè in questi è possibile ottenere serie di sali, in cui varî progressivamente il numero di molecole d'ammoniaca e di residui acidi, quale quello dell'acido nitroso, e compiere ricerche in un certo senso analoghe a quelle eseguite sin qui nel campo delle sostanze coloranti organiche.

Il problema appare subito assai complesso in quanto che in questo caso si ha in soluzione un equilibrio complicato: si deve tener conto del sale indissociato, dello ione complesso e della dissociazione di questo in ione

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Pisa. La signorina Valla nell'anno 1910-911 fu assistente privato nel mio Istituto e godette di un assegno prelevato sul fondo elargito dal compianto benemerito nostro Socio straniero, Dott. Ludwig Mond. (Vedi questi *Rendiconti*, fasc. 11, 2° sem. 1911). R. NASINI.

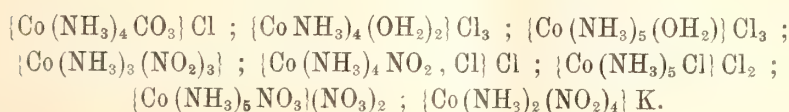
[2] Neuere Anschauungen in der Gebiet der anorg. Ch. Leipzig.

[3] Z. f. anorg. Ch. 20 (1899).

semplice e parte neutra, e i rapporti di dissociazione variano naturalmente oltre che colla natura del sale anche colla concentrazione. Le ricerche quindi sugli spettri di assorbimento non possono andar disgiunte da ricerche sistematiche, parallele sullo stato di dissociazione del sale e dello ione in soluzione.

I dati seguenti d'indole preliminare, servono in primo luogo a fissare il piano di lavoro e, soprattutto, richiedendo le ricerche intraprese gran copia di esperienze accurate e quindi molto tempo, a prendere data per riserbarmi in certo modo tale campo di studio, e non correre rischio di perdere una notevole quantità di lavoro.

Le esperienze qui riportate si riferiscono ai seguenti sali:

$$\{Co(NH_3)_4CO_3\}Cl\ ;\ \{CoNH_3)_4(OH_2)_2\}Cl_3\ ;\ \{Co(NH_3)_5(OH_2)\}Cl_3\ ;$$
$$\{Co(NH_3)_3(NO_2)_3\}\ ;\ \{Co(NH_3)_4NO_2\ ,\ Cl\}Cl\ ;\ \{Co(NH_3)_5Cl\}Cl_2\ ;$$
$$\{Co(NH_3)_5NO_3\}(NO_3)_2\ ;\ \{Co(NH_3)_2(NO_2)_4\}K.$$

Essi furono preparati seguendo i metodi indicati nel trattato del Gmelin-Kraut, ultima ed., e risalendo quando è parso necessario alle memorie originali. La loro purezza è stata verificata sempre mediante analisi accurata. La normalità delle soluzioni adoperate è stata riferita alla grammimolelecola L'apparecchio usato in queste ricerche è uno spettrografo, modello grande, firma Krüss, a tre prismi; con doppia fenditura e rombo di Hüfner; sorgente luminosa una lampada Auer.

Le misure riportate nelle tabelle sono riferite alla scala dell'apparecchio, la quale è stata graduata nel modo seguente:

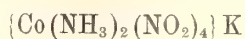
	Linee della scala	Lunghezza d'onda
Linea α dello stronzio . . .	9.50	6060
Linea gialla del sodio . . .	11.20	5896
Linea verde del tallio . . .	16.00	5350
Linea δ dello stronzio . . .	27.90	4607

Le misure si riferiscono tutte ad una temperatura di circa 20° e per ogni serie fu controllata la scala: per modo che non è il caso di tener conto dell'errore relativo alle variazioni di temperatura, per l'impostazione dell'apparecchio. Nelle tabelle E indica il coefficiente di estinzione, A il coefficiente d'assorbimento, cioè E diviso per la normalità della soluzione.

Un paragone collo spettro del cobalto trivalente non si può naturalmente fare, essendo tale ione stabile solo in complessi: solo indirettamente, si potrà, spero, arrivare a qualche deduzione esaminando un gran numero di sali complessi; non è il caso di far dei confronti collo spettro d'assorbimento

delle soluzioni di cloruro cobaltoso, giacchè lo spettro di uno ione varia col variare della sua carica.

Come prima osservazione generale, riguardo le sostanze studiate, si ha che lo spettro d'assorbimento si presenta differente da sale a sale, e col variare della concentrazione, varia il coefficiente di assorbimento. Questo era prevedibile dato l'equilibrio complesso che esiste in soluzione; però gli spettri di assorbimento di tutte le sostanze studiate, meno una, presentano un massimo compreso fra 18 e 21 della scala, e la posizione di tale massimo rimane invariata per ciascuna sostanza, col variare della diluzione nell'ambito naturalmente delle concentrazioni adoperate. Solo per

$$\{Co(NH_3)_2(NO_2)_4\}K$$

lo spettro di assorbimento ha un aspetto differentissimo dai rimanenti.

Per trarre qualsiasi deduzione sull'influenza dei gruppi entranti nel complesso riguardo la posizione del massimo di assorbimento, è bene aspettare di avere un numero maggiore di esperienze, le quali sono in corso parallelamente allo studio, fin dove è possibile, dei rapporti di dissociazione in soluzione.

SCALA	Concentrazione $\frac{n}{32}$									
	1° $[Co(NH_3)_4 CO_3] Cl$		2° $[Co(NH_3)_4(OH_2)_2] Cl_3$		3° $[Co(NH_3)_5(OH_2)] Cl_3$		4° $[Co(NH_3)_3(NO_3)_3]$		5° $[Co(NH_3)_4(NO_2) Cl] Cl$	
	E	A	E	A	E	A	E	A	E	A
9.5 . . .	0.24141	7.7	0.51851	16.6	0.08814	2.8	0.15381	4.9	0.14613	4.7
10 . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11 . . .	0.35001	11.2	0.66839	21.4	0.11394	3.6	0.21085	6.7	0.16137	5.2
12 . . .	0.48107	15.4	0.79657	25.5	0.17609	5.6	0.25527	8.2	0.20412	6.5
13 . . .	0.64225	20.5	1.10175	35.3	0.21484	6.9	0.29003	9.3	0.28443	9.1
14 . . .	0.81064	25.9	—	—	0.31175	10	0.33244	10.6	0.31702	10.15
15 . . .	1.0503	33.1	1.26198	40.4	0.47494	15.15	0.40654	13	0.57403	18.4
16 . . .	1.11126	35.55	1.37401	44	0.53782	17.2	0.41497	13.3	0.66276	21.2
17 . . .	1.18865	38	1.50596	48.2	0.68124	21.8	0.46240	14.8	0.81954	26.2
18 . . .	1.20194	38.5	1.59506	51	0.71391	22.8	0.48785	15.6	1.13513	36.3
19 . . .	1.18865	38	1.64246	52.5	0.80787	25.85	0.44326	14.2	—	—
20 . . .	1.10449	35.3	1.63043	52.2	0.81954	29.4	0.40654	13	—	—
21 . . .	—	—	—	—	0.81954	29.4	0.36173	11.6	—	—
22 . . .	0.98945	31.7	1.57519	50.4	0.81954	29.4	0.32222	10.3	—	—
23 . . .	—	—	1.48572	47.55	0.78888	25.2	0.31175	10	—	—
24 . . .	0.80346	25.7	1.35526	43.4	0.74624	23.9	0.28443	9.1	—	—
25 . . .	—	—	1.27184	40.7	0.70329	22.5	0.26600	8.5	—	—
26 . . .	—	—	1.12057	35.8	0.66978	21.4	0.24920	7.9	—	—
27 . . .	—	—	0.94792	31	0.64591	20.7	0.23045	7.4	—	—
28 . . .	—	—	0.92686	29.7	0.54407	17.4	0.22401	7.2	—	—
29 . . .	—	—	—	—	0.44326	14.2	0.18327	5.9	—	—
30 . . .	—	—	0.75587	24.2	0.39794	12.7	0.17609	5.6	—	—

SCALA	Concentrazione $\frac{n}{64}$									
	2° $[Co(NH_3)_4(OH_2)_2]Cl_3$		6° $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$		7° $[Co(NH_3)_5NO_3)](NO_3)_2$		3° $[Co(NH_3)_5(OH_2)]Cl_3$		5° $[Co(NH_3)_4(NO_2)Cl]Cl$	
	E	A	E	A	E	A	E	A	E	A
9.5 . . .	0.47712	30.5	0.43775	27.8	0.11394	7.3	0.09691	6.2	0.09691	6.2
10 . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11 . . .	0.50515	32.3	0.53148	34	0.12710	8.1	0.12057	7.7	0.12222	7.8
12 . . .	0.51851	33.2	0.59106	37.8	0.19312	12.35	0.12057	7.7	0.14613	9.35
13 . . .	0.60423	38.7	0.66839	42.8	0.23045	14.75	0.13830	8.85	0.16137	10.3
14 . . .	0.62325	39.9	0.78533	50.3	0.27875	17.8	0.18327	11.7	0.20412	13.1
15 . . .	0.67578	43.25	0.85733	56.4	0.36173	23.15	0.20412	13.1	0.30643	19.6
16 . . .	0.70070	44.85	0.93952	60.1	0.44716	28.6	0.22401	14.3	0.33244	21.2
17 . . .	0.74435	48.3	0.96848	62	0.47422	30.4	0.26717	17.1	0.39794	25.5
18 . . .	0.77085	49.3	0.97035	62.1	0.51055	32.7	0.27068	17.3	0.46240	29.6
19 . . .	0.80618	51.6	0.94151	59.6	0.62325	39.9	0.29003	18.6	0.49831	31.9
20 . . .	0.82607	52.9	0.88874	56.9	0.60206	38.5	0.34212	21.9	—	—
21 . . .	0.79934	50.9	0.86923	55.6	0.57978	37.1	0.30643	19.6	0.57403	36.7
22 . . .	0.78812	50.45	0.81291	52	0.56820	36.4	0.29003	18.6	—	—
23 . . .	0.74819	47.9	0.78533	50.3	0.53148	34	0.29003	18.6	—	—
24 . . .	0.63043	40.35	0.76343	48.9	0.51851	33.2	0.27300	17.5	—	—
25 . . .	0.61278	39.2	0.73239	46.9	0.50515	32.3	0.25527	16.3	—	—
26 . . .	0.56820	36.4	0.72591	46.5	0.47712	30.5	0.21085	13.5	—	—
27 . . .	—	—	0.71600	45.9	0.45939	29.4	0.21085	13.5	—	—
28 . . .	0.53148	34	0.67578	43.5	0.44091	28.2	0.20412	13.1	—	—
29 . . .	—	—	0.63347	40.5	0.43775	27.4	0.20412	13.1	—	—
30 . . .	0.43136	27.6	0.61700	39.5	0.35411	22.7	0.17609	11.3	—	—

SCALA	Concentrazione $\frac{n}{128}$								Concentrazione $\frac{n}{256}$	
	1° $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$		3° $[Co(NH_3)_5(OH_2)]Cl_3$		8° $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]K$		5° $[Co(NH_3)_4(NO_2)Cl]Cl$		$[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]K$	
	E	A	E	A	E	A	E	A	E	A
9.5 . . .	—	—	0.12222	15.6	0.11394	14.6	0.08814	11.3	—	—
10 . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11 . . .	0.55630	71.2	0.14613	18.7	—	—	—	—	—	—
12 . . .	0.59329	75.9	0.17609	22.5	—	—	0.09517	12.2	0.11394	29.2
13 . . .	0.60206	77.1	0.22401	28.7	0.16137	20.7	—	—	—	—
14 . . .	0.63347	81.1	0.22401	28.7	0.17609	22.5	—	—	0.13033	33.4
15 . . .	0.68124	87.2	0.25527	32.7	0.19033	24.4	0.13033	16.7	0.15381	39.4
16 . . .	0.71096	91	—	—	0.20412	26.1	—	—	0.16879	43.2
17 . . .	0.73078	93.5	—	—	0.23679	30.3	0.19590	25.1	—	—
18 . . .	0.74194	94.9	0.28103	36	0.29667	38	0.22011	28.2	0.19728	50.5
19 . . .	0.70070	89.7	—	—	0.38917	49.8	0.23045	29.5	0.21748	55.7
20 . . .	0.68485	87.65	0.31387	40.2	0.57229	73.25	0.29226	37.4	0.28443	72.8
21 . . .	0.66652	85.3	—	—	0.81790	104.7	0.31702	40.6	0.41078	105.2
22 . . .	0.64345	82.35	0.28443	36.4	1.15381	147.7	0.27875	35.7	0.59384	152
23 . . .	0.62325	79.8	—	—	—	—	0.19957	25.5	0.79239	202.9
24 . . .	0.61278	78.4	0.25527	32.7	—	—	—	—	0.98000	250.9
25 . . .	0.59106	75.7	—	—	—	—	—	—	1.14301	292.6
26 . . .	0.56820	72.7	0.23045	29.5	—	—	—	—	—	—
27 . . .	0.55871	71.5	—	—	—	—	—	—	—	—
28 . . .	0.54900	70.3	—	—	—	—	0.15635	16	—	—
29 . . .	0.53148	68	—	—	—	—	—	—	—	—
30 . . .	0.49136	62.9	—	—	—	—	—	—	—	—

Chimica. — *L'analisi termica nei sistemi quaternari* (¹). Nota III di N. Parravano e G. Sirovich, presentata dal Socio E. Paternò.

Facendo seguito alla nostra discussione (²), trattiamo qui delle sezioni del tetraedro fatte con piani paralleli alle faccie. Queste sezioni possono

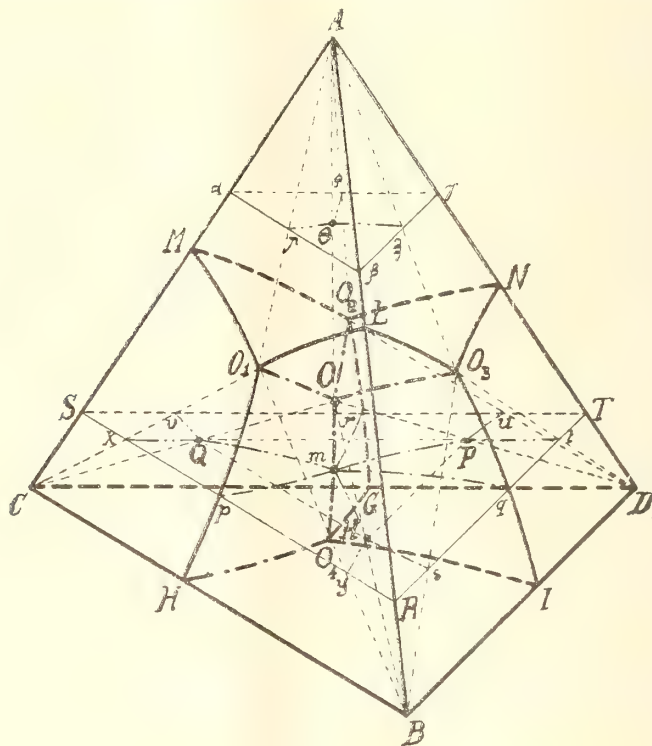



Fig. 1.

presentarsi di due tipi ben distinti, come, per es., SRT e $\alpha\beta\gamma$ della fig. 1, e da un tipo si può passare all'altro per mezzo di successive trasformazioni, immaginando che una delle sezioni si sposti avvicinandosi all'altra.

Studiamo separatamente i due tipi di sezioni, ed incominciamo con la sezione SRT. In essa s' incontrano le curve singolari pm, qm, rm, di intersezione con le superficie di separazione secondaria; le curve mH, yH, sH, mP, tP, uP, mQ, vQ, xQ, di intersezione con i coni che hanno per direttrici le curve di separazione terziaria e per vertici i vertici B, D, C.

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

(²) Vedi questi Rendiconti, [5], *20*, 2° sem., pagg. 206 e 331 (1911).

Il miscuglio m non dà nè separazione primaria nè separazione secondaria, ed i miscugli H, P, Q passano direttamente dalla separazione primaria alla quaternaria.

Il solido di cristallizzazione del sistema SRT prende l'aspetto della fig. 2. La superficie $R'_1 q'_2 m'_3 p'_2$ è la superficie di cristallizzazione primaria

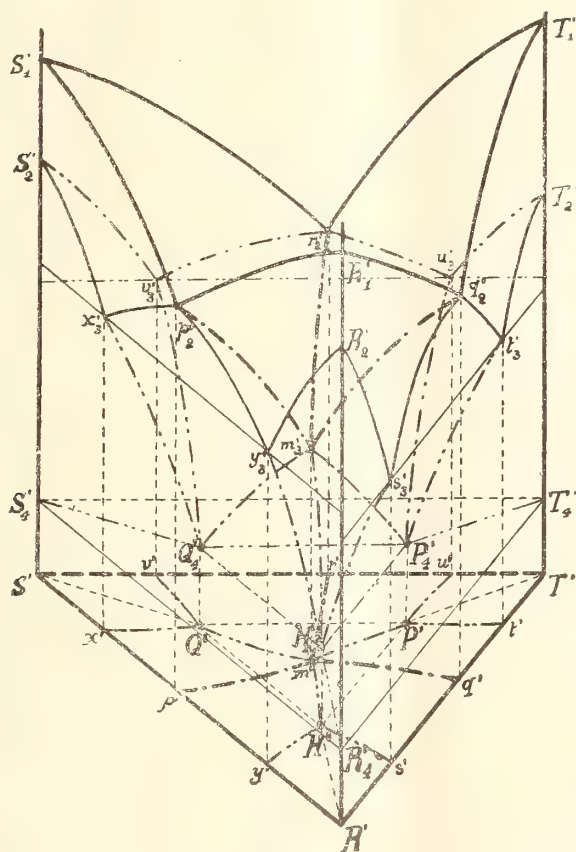



Fig. 2.

di B, la superficie $T'_1 r'_2 m'_3 q'_2$ è quella di D, la superficie $S'_1 p'_2 m'_3 r'_2$ è quella di C. Le curve $p'_2 m'_3$, $r'_2 m'_3$, $q'_2 m'_3$ hanno per proiezione sul piano delle concentrazioni le curve segnate con le stesse lettere senza indici, le quali curve corrispondono a quelle segnate con le stesse lettere senza apice nella fig. 1.

Dopo la cristallizzazione primaria di B si può avere cristallizzazione secondaria di BA, di BC e di BD. Presentano la prima i miscugli compresi nel campo $R's'H'y'$, la seconda i miscugli contenuti in $p'y'H'm'$, e la terza i miscugli del campo $q's'H'm'$: le relative superficie di cristallizzazione sono $R'_2 s'_3 H'_4 y'_3$, $p'_2 y'_3 H'_4 m'_3$, $q'_2 s'_3 H'_4 m'_3$. Dopo la cristallizzazione primaria di D

può aversi cristallizzazione secondaria di DA, di DB, di DC, a seconda che i miscugli sono contenuti in $T'u'P't'$, oppure in $q't'P'm'$, oppure infine in $r'u'P'm'$. Le superficie di cristallizzazione corrispondenti sono $T'_2u'_3P'_4t'_3$, $q'_2t'_3P'_4m'_3$, $r'_2u'_3P'_4m'_3$. Infine, dopo la cristallizzazione primaria di C, si ha la secondaria o di CA, o di CD, o di CB, a seconda che i miscugli appartengono relativamente ai campi $S'x'Q'v'$, $r'v'Q'm'$, $p'x'Q'm'$; le superficie di cristallizzazione secondaria relative a questi campi sono $S'_2x'_3Q'_4v'_3$, $r'_2v'_3Q'_4m'_3$, $p'_2x'_3Q'_4m'_3$.

Rispetto alla separazione terziaria il triangolo delle concentrazioni può considerarsi diviso nei campi $R'H'P'T'$, $T'P'Q'S'$, $S'Q'H'R'$, $H'P'Q'$, nei quali si hanno rispettivamente le separazioni terziarie di BDA, DCA, CBA, BDC. Ognuno di questi campi si suddivide a sua volta in parecchi sottocampi in ciascuno dei quali la stessa separazione terziaria si presenta dopo una secondaria diversa di una diversa coppia di componenti. Così in $R'H'P'T'$ la separazione terziaria di BDA può aversi dopo la secondaria di BA, o di BD, o di DA a seconda che si considerano i miscugli rispettivamente dei campi $R'H's'$, $s'H'P't'$, $t'P'T'$: al primo di questi campi corrisponde una superficie di cristallizzazione terziaria elicoidale con le generatrici che discendono dalla orizzontale per s'_3 alla retta $R'_4H'_4$ poggiate alla verticale per R' ed alla curva $s'_3H'_4$; al secondo corrisponde una superficie cilindrica a generatrici orizzontali con direzione $R'T'$ discendenti dalla orizzontale $s'_3t'_3$ alla orizzontale $H'_4P'_4$ e poggiate alle curve $s'_3H'_4$ e $t'_3P'_4$; al terzo corrisponde una superficie elicoidale a generatrici discendenti dalla orizzontale per t'_3 alla retta $T'_4P'_4$ e poggiate alla verticale per T' ed alla curva $t'_3P'_4$. Lo stesso vale per i campi $T'P'Q'S'$, $S'Q'H'R'$, $Q'P'H'$, con la sola avvertenza per $Q'P'H'$ che le superficie di cristallizzazione terziaria sono qui tutte cilindriche.

La superficie di cristallizzazione quaternaria è un piano che passa per i punti $H'_4P'_4Q'_4$.

Il diagramma dei tempi di arresto della temperatura in corrispondenza della separazione dell'eutettico quaternario è un tronco di piramide a basi parallele e la base superiore ha per proiezione sulla base inferiore — che è il triangolo delle concentrazioni — precisamente il triangolo $H'P'Q'$.

I punti H, P, Q (fig. 1) sono le proiezioni sul piano RST dello stesso punto O, fatte dai centri di proiezione B, D, C, in maniera che il punto O resta senz'altro individuato quando si conoscano i punti H, P e Q.

Esaminiamo ora la sezione $\beta\gamma\alpha$ (fig. 1). In essa si riscontrano le sole curve singolari $\theta\xi$, $\theta\varrho$, $\theta\pi$, le quali rappresentano le intersezioni dei coni aventi per direttrici le curve OO_3, OO_2, OO_1 e per vertice il vertice A. Il solido di cristallizzazione di questa sezione è quello rappresentato nella

fig. 3, dove $\beta'_1\gamma'_1\alpha'_1$ è la superficie di cristallizzazione primaria di A, che è l'unica cristallizzazione primaria che qui si incontra.

Dopo la cristallizzazione primaria di A si può avere cristallizzazione secondaria di AB, AD, AC: le relative superficie sono $\beta'_2\xi'_3\theta'_4\pi'_3$, $\gamma'_2\varrho'_3\theta'_4\xi'_3$, $\alpha'_2\pi'_3\theta'_4\varrho'_3$.

Rispetto alla separazione terziaria il triangolo base può considerarsi diviso nei tre $\beta'\theta'\gamma'$, $\gamma'\theta'\alpha'$, $\alpha'\theta'\beta'$, nei quali si ha rispettivamente separazione terziaria di ABD, ADC, ACB. Nel campo $\beta'\theta'\gamma'$ la separazione terziaria di ABD si può avere dopo la secondaria di AB (in $\beta'\theta'\xi'$) o di AD

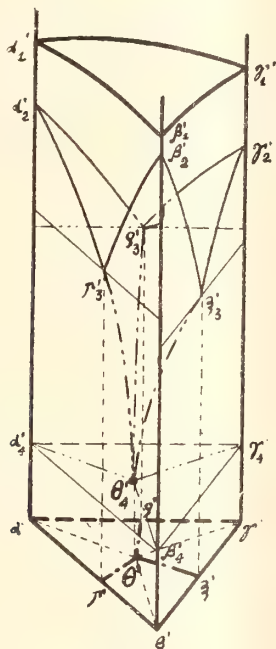



Fig. 3.

(in $\xi'\theta'\gamma'$); a questi sotto-campi corrispondono due superficie elicoidali che si intersecano lungo la curva $\xi'_3\theta'_4$ ed hanno le generatrici rispettivamente poggiate sulle verticali per β e per γ. Nel campo $\gamma'\theta'\alpha'$ la separazione terziaria di ADC può aversi dopo la secondaria di AD (in $\gamma'\theta'\varrho'$) o di AC (in $\varrho'\theta'\alpha'$), e a ognuno di questi sotto-campi corrisponde egualmente una superficie elicoidale. Infine anche nel campo $\alpha'\theta'\beta'$ la separazione terziaria di ACB può aversi dopo la secondaria di AC (in $\alpha'\theta'\pi'$) o di AB (in $\pi'\theta'\beta'$), e a ognuno di questi sotto-campi ancora una volta corrisponde una superficie elicoidale di cristallizzazione terziaria.

La superficie di cristallizzazione quaternaria è un piano che contiene il punto θ'_4 e le rette $\beta'_4\theta'_4$, $\gamma'_4\theta'_4$, $\alpha'_4\theta'_4$ in cui vanno a terminare le superficie di separazione terziaria.

Il diagramma dei tempi di fermata eutettica è in questo caso una piramide che ha per base il triangolo delle concentrazioni ed ha il vertice sulla verticale per θ'.

Per mezzo delle due sezioni RST e $\beta\gamma\alpha$ si possono così conoscere il punto O, le curve OO_3, OO_2, OO_1, il numero di isoterme che si vuole sulle superficie LO_3OO_1, NO_2OO_3, MO_1OO_2, e quindi anche queste superficie. La sezione SRT concorre poi a far conoscere le superficie IO_3OO_4, GO_2OO_4, HO_1OO_4 perchè individua le curve qm, rm, pm, ed entrambe le sezioni concorrono a far conoscere le superficie isoterme di separazione primaria quando su di esse si traccino le linee isoterme di separazione primaria.

Due sezioni come quelle indicate servono adunque ad individuare tre superficie di separazione secondaria, e precisamente quelle che non tagliano la faccia del tetraedro alla quale sono stati tirati paralleli i piani individuanti le sezioni stesse. Occorrerebbero perciò almeno tre coppie di sezioni a questo modo per determinare tutte e sei le superficie di separazione secondaria. Se invece si studiano quattro sezioni ottenute a mezzo di quattro piani condotti ciascuno parallelo ad una delle quattro facce del tetraedro in maniera che il piano stesso si trovi sempre posto nello stesso modo rispetto al punto rappresentante l'eutettico quaternario ed alla faccia a cui esso piano è parallelo, è ovvio che esse bastano a descrivere tutte e sei le superficie di separazione secondaria.

Si può perciò operare a mezzo di sezioni poste come RTS, o a mezzo di sezioni come $\beta\gamma\alpha$. Se la prima specie di sezioni può essere interessante a studiarsi perchè già essa sola dà un'idea delle caratteristiche del sistema quaternario, in genere essa risulta complicata, ed il solido di cristallizzazione viene ad essere costituito da un complesso tale di superficie di cristallizzazione che lo studio ne sarà molto difficoltoso. Invece la sezione $\beta\gamma\alpha$ sarà sempre relativamente semplice, e perciò sopra sezioni di questo genere vogliamo più specialmente portare la nostra attenzione.

Se si considera il solido di cristallizzazione che ad essa si riferisce (fig. 3), si vede che — astrazion fatta dalla superficie di cristallizzazione primaria — esso si presenta identico al diagramma nello spazio di un vero sistema ternario. Perciò, se si tralascia di considerare sulle curve di raffreddamento dei miscugli i primi gomiti corrispondenti ai ritardi di raffreddamento dovuti all'inizio di separazione di un solo solido, la determinazione del diagramma nello spazio di sezioni come $\beta\gamma\alpha$ può farsi come se si trattasse di un vero sistema ternario. Tenendo poi conto anche dei primi gomiti si può descrivere pure la superficie di separazione primaria.

Se il piano $\beta\gamma\alpha$ si sposta parallelamente a se stesso nello spazio di separazione primaria di A senza mai tagliare nessuna delle superficie di separazione secondaria, le diverse figure di intersezione del piano stesso con le

superficie isoterme concorrenti in A sono figure omotetiche. Perciò qualunque sia la posizione che prende il piano $\beta\gamma\alpha$ nel suo muoversi, le relative superficie di cristallizzazione secondaria, terziaria e quaternaria potranno ottenersi le une dalle altre variando le dimensioni di lunghezza e larghezza nello stesso rapporto in cui stanno i rispettivi lati corrispondenti dei diversi triangoli delle concentrazioni.

Per conoscere adunque le proprietà relative ai fenomeni di cristallizzazione secondaria, terziaria e quaternaria in un sistema quaternario sono necessarie e sufficienti quattro sezioni condotte come la $\beta\gamma\alpha$.

Non è però lo stesso dei fenomeni di cristallizzazione primaria, e per conoscere questi c'è bisogno di quel numero di sezioni che più si riterranno opportune in ogni caso per praticamente determinare superficie isoterme di separazione primaria. Difatti al muoversi della sezione $\beta\gamma\alpha$ nel modo detto, la relativa superficie di cristallizzazione primaria varia continuamente, e nel modo che è inerente alle proprietà del sistema quaternario; se su questa superficie si tracciano le isoterme che interessa determinare, ed in corrispondenza si descrivono le isoterme stesse sul triangolo delle concentrazioni, queste isoterme debbono anche essere le intersezioni del triangolo stesso con le relative superficie isoterme di separazione primaria del sistema quaternario.

Come si vede, lo studio dei sistemi quaternarî in cui non si hanno nè composti, nè cristalli misti si presenta relativamente semplice operando nella maniera da noi indicata. Se dal lato geometrico può presentare qualche difficoltà l'uso, nella rappresentazione, del tetraedro regolare, si vedrà se praticamente non sia più comodo l'adottare il tetraedro trirettangolo, per la rappresentazione nel piano del quale molto agevole si mostra l'ordinaria proiezione di Monge quando due delle sue facce si pongano parallele ai piani di rappresentazione.

Più complesso è lo studio dei sistemi quaternarî quando compaiono composti binarî, ternarî o quaternarî e conseguentemente si presenta la possibilità di altri punti invarianti, di trasformazione ed eutettici. Analogamente a quel che abbiamo già fatto per i sistemi ternarî, [1] potremmo qui dedurre i casi di comparsa di composti dal presentarsi di lacune di miscibilità allo stato solido; ma, pur avendo in animo di compiere in seguito una trattazione generale teorica dei sistemi quaternarî, per ora torneremo sull'argomento trattando dei casi in cui compaiono composti senza partire dalla miscibilità allo stato solido, perchè la discussione che veniamo svolgendo ha soprattutto lo scopo di spianare la strada allo studio sistematico, che abbiamo iniziato, delle leghe quaternarie di Pb, Cd, Sn, Bi.

[1] N. Parravano e G. Sirovich. Gazzetta chimica Ital. 41 I, 417, 478, 569, 621 (1911).

Chimica-fisica. — *La reazione del siero di sangue di alcuni mammiferi studiata col metodo elettrometrico* [1]. Nota V del dott. G. Quagliariello, presentata dal Corrisp. F. Bottazzi.

Riferisco i risultati di alcune determinazioni di reazione del siero di sangue eseguiti col metodo elettrometrico. I particolari della tecnica da me adottata sono descritti nella mia Nota precedente [2].

La misura della F.E.M. nel maggior numero delle esperienze venne fatta col metodo dell'extrapolazione col KCl; le più remote esperienze (contrassegnate coll'asterisco) furono fatte col metodo di Bugarzsky.

Per il calcolo della concentrazione degli idrogenioni, considerando la soluzione di HC*l* 0,01 n. come completamente dissociata, ho applicato senz'altro la formula:

$$\log C_H = -2 - \frac{F.E.M.}{RT} ,$$

in cui l'R è la costante dei gas e T la temperatura assoluta a cui venne fatta la misura.

Per il calcolo della concentrazione degli idrossilioni mi son valso della formula:

$$C_{OH} = \frac{K_{H2O}}{C_H} ,$$

in cui K_{H2O} indica il prodotto degli ioni dell'acqua alla temperatura dello esperimento. Questo valore ho ricavato per interpolazione dai dati di Lundén [3].

Naturalmente nei casi in cui seguii il metodo di Bugarzsky la forza elettromotrice trovata venne addizionata con quella calcolata che si genera in senso contrario fra la soluzione acida e la soluzione di NaCl.

[1] Dall'Istituto di Fisiologia sperimentale della Regia Università di Napoli.

[2] Questi Rendiconti, pag. 107.

[3] H. Lundén, *Hydrolyse des sels des acides faibles et de bases faibles et sa variation avec la température*. Journ. de Chim. physique, V, 574, 1907.

TABELLA I.

Esper.	Data	T° C	F. E M. volta	$C_H \times 10^7$ gr.eq./L	$C_{OH} \times 10^7$ gr. eq./L.	$\frac{C_{OH}}{C_H}$	OSSERVAZIONI
				Siero di sangue umano			
1	1911 2/3	15°	0,3414	0,105	3,41	32	Sangue ottenuto per salasso dalla mediana basilica d'un adulto sano, 4 ore dopo il pasto.
2	» 27/4	18°8	0,3439	0,115	5,63	48	Siero di sangue d'un sifilitico.
3	» 28/4	19°	0,3337	0,171	3,78	22	Siero di sangue di una donna di 30 anni affetta da nefroptosi e febbricola.
4	» »	»	0,3518	0,096	6,72	70	Siero mescolato proveniente da due individui, affetti l'uno da vizio mitralico, l'altro d'arteriosclerosi.
				Siero di sangue di cane			
1*	1910 16/11	19°	0,3300	0,209	3,06	13	—
2*	1911 4/3	18°	0,3270	0.215	2,83	13	—
3*	» 10/3	13°	0,3322	0,139	2,88	13	—
4*	» 17/3	14°	0,3371	0,119	3,51	29	—
5	» 21/3	15°	0,3267	0,190	2,57	13	—
6	» 25/3	16°	0.3173	0,290	1,72	6	—
7	» 29/3	17°	0,3342	0,155	3,54	22	—
8	» 30/3	15°	0,3184	0,266	1,73	6	—
9	» 5/4	16°5	0,3230	0,231	2,15	9	—
10	» 6/4	16°	0,3271	0,195	2,55	13	—
11	» 11/4	15°5	0,3262	0,194	2,31	11	—
12	» 8/5	19	0,3262	0,232	2,71	11	—
			Media(1)	0,221	2,88	13	
				Siero di sangue di coniglio			
1	1910 12/11	19°	0,3216	0,291	2,19	7	—
2	» 11	»	0,3156	0.369	1,73	4	—
3	» 16/11	»	0,3186	0.329	1,95	6	—
4	» 17/11	»	0,3036	0,595	1,07	2	—
5	» 9/12	»	0,3280	0,226	2,82	12	—
6	» 9/12	»	0,3230	0,276	2,32	8	—
7	91,1 4/4	16,3	0,3229	0,232	2,14	9	—
			Media(1)	0,309	2,07	6,7	
				Serio di sangue di pollo			
1	1911 25/4	18°	0,3124	0,385	1,62	4,2	—
2	» 27/4	»	0,3340	0,162	3,83	23,6	—
			Media(1)	0,214	2,98	13,9	

(1) La media della C_H è stata calcolata sul valore medio del rapporto $\frac{C_{OH}}{C_H}$, messa $[OH'] \cdot [H^\cdot] = 0,64 \times 10^{-14}$. Essa si riferisce quindi alla temperatura media di 19° C. $C_H = \sqrt{\frac{0,64 \times 10^{-14}}{\frac{C_{OH}}{C_H}}}$. Lo stesso va detto pel valore medio di C_{OH}.

I valori da me ottenuti per il siero di sangue di cane e di coniglio coincidono abbastanza bene con quelli ottenuti da altri autori.

Per il cane, Szili [1] trovò infatti $C_{OH} = 3,06$ (media di parecchie determinazioni), e Michaelis e Rona [2], in una unica ricerca, trovarono $C_{OH} = 4 \times 10^{-7}$; e per il coniglio gli stessi autori trovarono rispettivamente $C_{OH} = 2,27$ e $2,2 \times 10^{-4}$ [3].

Per il sangue di pollo non esistono, ch'io sappia, altre ricerche.

Per il sangue umano i valori di alcalinità da me ottenuti sono alquanto più elevati di quelli dati dalla maggioranza degli autori; ciò anche se si considera la sola prima ricerca, che si riferisce ad individuo sano, potendo nelle altre l'alcalinità, relativamente elevata, dipendere dai processi morbosi; la qual cosa per altro non si può affermare, sia per la piccola deviazione dal valore normale, sia per essere la ricerca unica.

Dalle ricerche di Farkas [4] resulta infatti per il siero di sangue di donne, durante la gravidanza e il puerperio, una reazione media corrispondente a $C_{OH} = 2 \times 10^{-7}$, e da quelli di Pfaundler [5] su adulti sani, una $C_{OH} = 2 \times 10^{-7}$. Nel mio caso, la reazione, alla temperatura media di 19°C, corrisponde invece a $C_{OH} = 4,55 \times 10^{-7}$.

I seguenti valori, recentemente trovati da Michaelis e Rona [6], sono ancora più elevati:

Siero di sangue di uomo sano	$C^{OH} = 16 \times 10^{-7}$
" " " affetto da tifo	" $6,6 \times 10^{-7}$
" " " " nefrite cronica	" $6,7 \times 10^{-7}$

Astraendo dal primo valore, il quale è in verità troppo alto per poterlo ammettere esatto, gli altri due sono tuttavia notevolmente più elevati di quelli riscontrati in altri animali.

Da tutto ciò non si può trarre che un'unica conclusione, e cioè che per il siero di sangue umano i valori esistenti riguardo alla sua reazione attuale sono scarsi e poco concordi.

(1) A. Szili, *Weitere Untersuchungen über Vergiftung mit anorganischen und organischen Säure.* Pflug. Arch. CXXX, 134, 1909.

(2) L. Michaelis, u. P. Rona, *Elektrochemische Alkalinitätsmessungen an Blut und Serum.* Bioch. Zeitschr. XVIII, 317, 1909.

(3) Anche C. Foà, (*La reazione dei liquidi dell'organismo determinata col metodo elettrometrico.* Arch. di Fisiol. III, 369, 1906), determinò in un caso la concentrazione degli idrogenioni in siero di sangue di cane e di coniglio. Egli ottenne pel siero di cane $C_H = 0,7078 \times 10^{-7}$, e per quello di coniglio $C_H = 0,4789 \times 10^{-7}$. Valori, specie pel cane, molto più prossimi alla neutralità di quelli ottenuti dagli altri autori e da me.

(4) G. Farkas u. E. Scipiades, *Ueber die Molekulare Concentrationsverhaltnisse des Blutserums der Schwangeren etc.* Pflüg. Arch., XCVIII, 577, 1903.

(5) M. Pfaundler, *Ueber die aktuelle Reaktion des Kindlichen Blutes.* Arch. f. Kinderheilkunde, XLI, 174, 1905.

(6) L. Michaelis, u. P. Rona, l. cit.

Mineralogia. — *Sui minerali del giacimento di Tiriolo* (provincia di Catanzaro). I. *Il giacimento.* Nota di U. Panichi [1], presentata dal Socio G. Struever.

Una delle prime visite da me fatte appena giunto in Calabria (dove mi ha spinto il desiderio di portare un modesto contributo alla conoscenza della mineralogia di questa regione), è stata quella al noto giacimento di Tiriolo, presso Catanzaro, ed alla collezione mineralogica del R. Liceo di Catanzaro, in cui trovasi gran parte del materiale di Tiriolo raccolto e descritto da Lovisato [2] e da Neviani [3].

Già v. Rath [4] ed i suddetti autori mostrarono l'importanza di questo giacimento; ed appunto per la sua importanza a me è parso che esso possa tuttora offrire campo a nuovi studî, sia sui minerali parageneticamente distribuiti nella zona di contatto fra le roccie cristalline e le soprastanti roccie calcaree che costituiscono il monte di Tiriolo, sia sulle roccie che comprendono la detta zona. Del secondo punto di vista parlerò quanto prima in una pubblicazione d'indole petrografica; nella presente riferisco alcune mie osservazioni sui minerali del giacimento di Tiriolo.

Si deve a Lovisato la maggior parte delle notizie su questo argomento. Egli descrisse, sia pur brevemente, parecchi minerali della zona di contatto suddetta: spinello, idocrasio, granato, epidoto, calcite, blenda, pirite, calcopirite. Strüver [5] osservò i cristalli di idocrasio di Tiriolo esistenti nel Museo mineralogico di Roma. Mauro analizzò chimicamente lo spinello verde-azzurro. E. Scacchi [6] dette una Nota cristallografica sul granato di Tiriolo. Il Neviani poi aggiunse altre notizie specialmente cristallografiche su alcuni dei

[1] Nell'iniziare con questa Nota una serie di ricerche sui minerali e sulle roccie della Calabria, ho il piacere e il dovere di esprimere la mia riconoscenza a quanti agevolano ed agevoleranno l'opera mia.

Porgo intanto vive grazie ai professori Strüver, Bucca e Millosevich, i quali, in vario modo, mi hanno aiutato nella pubblicazione del presente lavoro. Sono pure grato, per le loro premure, al R. Provveditore agli studî prof. Aldinio, al Preside del R. Liceo prof. Dito ed al prof. Campolo, del R. Istituto tecnico di Reggio Calabria.

[2] *Cenni geografici e geologici sulla Calabria settentrionale.* Boll. del R. Comitato Geol. d'Italia, 1878, pag. 354; *Il monte di Tiriolo.* Catanzaro, 1878; *Sulle Chinzigiti della Calabria.* Mem. della R. Acc. dei Lincei, 6 aprile 1879.

[3] *Di alcuni minerali raccolti nella provincia di Catanzaro.* Cananzaro, 1887.

[4] *Geognostisch-geographische Bemerkungen über Calabrien.* Zeit. d. Deutsch. Gesell., Berlin, 1873; Boll. R. Comit. Geol. d'Italia, 1873.

[5] Zeitschr. f. Kryst., u. Min. Bd. IV, 1880, pag. 387.

[6] *Granato di Tiriolo in Calabria.* R. Acc. dei Lincei, 7 marzo 1886.

detti minerali, e asserì pure di avere osservato nello stesso giacimento clinocloro, anfibolo e, in minima quantità, malachite, azzurite, buratite (poche particelle), nonchè un cristallo di analcime (¹). Nessun altro, che io sappia, si occupò più di Tiriolo.

A Tiriolo io sono tornato più volte, facendovi anche qualche mina, per trovare il terreno meno alterato dagli agenti atmosferici. Ed ecco quanto ho osservato sui minerali in posto e sopra alcuni campioni della collezione del Liceo di Catanzaro, avuti per breve tempo in esame (²).

Il giacimento è a levante del paese di Tiriolo, in località detta Donna Angelica, presso il Rio Savino, che scorre nella gola fra il Poggio (ove sorge il paese) ed il monte di Tiriolo.

Il Lovisato, fin dal 1878, scriveva: « Il lembo calcare, che nel burrone di comba, dove ha principio la valle dell'Azzara, ricopre come lenzuolo le dioriti più superbe, racchiude nel suo seno forse il più importante giacimento minerale della Calabria ».

Senza ripetere quanto egli allora ne scrisse, io cercherò di precisare le condizioni di giacimento ed il modo di presentarsi dei minerali, ed a questo scopo distinguerò nella zona di contatto varie parti fra loro differenti per aspetto e proprietà.

a) La *Calcite*, azzurrognola (talora bigia o bianca), sfaldabile in grossi pezzi con faccie assai lucenti, forma un grande ammasso compatto, nel quale stanno disseminati varî minerali, e cioè:

Pirite in cristalli sporadici, spesso trasformata in *Limonite*. Si presenta in cubi con faccie fortemente striate e degradanti alle attigue faccie di }210{; più raramente in piritoedri;

Calcopirite e *Bornite* in piccole masse, qua e là ricoperte da un velo di *Malachite*;

Masserelle di *Blenda* e probabilmente anche di *Tetraedrite*, avendo in alcuni saggi trovato abbondante il rame.

b) L'*Idocrasio* verde, grigio, azzurrognolo forma esso pure un grande ammasso, che si fessura e si spezza facilmente lungo le faccie degli individui componenti l'ammasso, ottenendosene spesso bei cristalli, i quali, sebbene fossero inclusi nella massa, presentano faccie lucentissime.

Tali cristalli si prestano ad uno studio cristallografico e già Lovisato vi osservò le combinazioni di forme }001{ }111{ }100{ e }001{ }111{ }100{ }210{. Lo Strüver riscontrò anche le combinazioni }101{ }113{ e }111{ }110{ }100{ }101{ }113{ }311{ (111 dominante).

(¹) Pare che non si tratti della zeolite analcime, poichè l'autore una volta la chiama analcime carneo; e perciò sarebbe una varietà di sarcolite.

(²) Di ciò ringrazio vivamente il R. provveditore agli studî prof. Baroni, il preside del Liceo prof. Todeschini ed il prof. Rotella.

Il Neviani poi estese il numero delle forme aggiungendo alle precedenti {310}, {445}, {221}, {331}, {201}, {211}, {313}, {312}, {511} e affermando al tempo stesso che le oscillazioni nei valori angolari sono tali, « che avrebbero potuto dare largo campo alla fantasia per fabbricare chi sa quante forme nuove » (loc. cit., pag. 6).

Io ho esaminato un certo numero di cristalli di idocrasio di Tiriolo, sia raccolti da me, sia appartenenti alla collezione di Catanzaro e non sono in grado di confermare i risultati del Neviani. Le forme da me accertate con misure sono tutte e sole (eccettuata la forma *v* {511}) quelle rappresentate dalla fig. 12, pag. 479 del Trattato del Dana (1892) e cioè: *c* {001}, *a* {100}, *o* {101}, *m* {110}, *f* {210}, *h* {310}, *p* {111}, *z* {211}, *s* {311}, *b* {221}, *t* {331}, *i* {312}.

Quanto ai valori degli angoli io non vi ho notato una grande discordanza dai valori teorici. Che nell'idocrasio i valori angolari possano oscillare alquanto in relazione anche col colore dei cristalli, risulta dalle accurate ricerche di Zepharovich, di Kokscharow e di Strüver. I cristalli che ho visto io, quando hanno belle faccie, sogliono avere un colore dominante di miele greggio, con passaggi tanto verso un chiaro color d'ambra, quanto verso il verde-oliva. Valgano ad esempio le seguenti determinazioni:

Spigoli	N.°	Valori estremi	Medie	Valori calcolati
		° ′ ° ′	° ′	° ′
$111:1\bar{1}1$	4	50.35 - 50.49	50.43	50.40
110 : 111	6	52.45 - 53.03	52.50	52.45 $^1/_5$
110 : 221	2	33.29 - 35.18	34.53 $^1/_2$	34.20
110 : 331	2	23.45 - 23.45	23.45	23.40 $^1/_2$
$100:2\bar{1}0$	2	26.27 - 26.45	26.36	26.34
001 : 101	3	28.17 - 28.25	28.21	28.15 $^1/_2$
100 : 111	1	—	64.30	64.41
100 : 311	1	—	35.00	35.9

Nella massa *b* si trovano pure disseminati alcuni minerali, e, primo, per importanza ed abbondanza, lo spinello verde-azzurro già descritto cristallograficamente da Lovisato e da Neviani. I suoi cristalli, isolati e disseminati nella roccia, sono spesso completi e con le faccie di un verde-azzurro intenso e di una bella lucentezza grassa; ma più spesso ancora si trovano sgretolati in frammenti di colore meno carico e tendente all'acqua marina. L'analisi chimica fattane da Mauro, conduce alla formula $(Zn, Mg, Fe) Al^2 O^4$, facendo astrazione da piccola quantità di anidride antimoniosa.

c) Anche il *Granato* forma una massa di una certa importanza, dalla quale si staccano con leggera percussione, dei grossi pezzi di cristallo, le cui faccie sono discretamente lucenti grigio-rossastre, con chiazze azzurrognole e

venature biancastre. La massa del granato non suol contenere minerali inclusi; solo qualche lamella lucente di mica si stende talvolta sopra le faccie o riempie qualche fessura prodottasi secondo la sfaldatura.

d) Un'altra massa abbastanza estesa è costituita da una roccia bianca composta di piccolissimi cristalli di un granato biancastro, o giallognolo, o quasi incoloro, subtrasparente, a faccette brillanti, cementato principalmente da carbonato di calcio. Questa roccia, nella parte più bassa della zona, è molto compatta ed ha la resistenza del marmo; invece più in alto è così debolmente cementata, che si sgretola per debole pressione delle dita.

È probabile che il granato studiato da Scacchi sia stato tolto da roccia del tipo *d*.

Questa roccia è abbondantemente disseminata di spinello azzurro in modo analogo alla roccia *b*.

I quattro tipi suddetti, i quali sono nettamente differenziati e caratterizzati, si trovano nella zona di contatto irregolarmente distribuiti: per lo più non esistono vere e proprie linee di confine dall'uno all'altro, o sono quanto mai sinuose e frastagliate, quasi per compenetrazione di uno nell'altro. Spesso anzi si passa da un tipo di roccia ad un altro per tipi intermedî di poca coesione, che appaiono costituiti da detriti di roccia dei tipi tra cui son compresi.

In queste formazioni intermedie entra solo in piccola parte la calcite del tipo *a*, che è molto compatta; invece le cavità e gli angoli rientranti della calcite sono sempre riempiti da particelle dei tipi *b* e *c*.

Vi sono dei punti dove le dette roccie si presentano più o meno alterate. Ha speciale importanza a questo riguardo la roccia *b*, che in qualche parte, specialmente in basso, diviene biancastra (astrazione fatta dai cristalli di spinello) e contiene alcuni minerali non ancora noti per Tiriolo, dei quali parlo in altra Nota. Contiene pure l'epidoto verde, già osservato da Lovisato, che lo definì giustamente: « in fascetti fibroso raggiati ed in cristalli aciculari molto allungati ». Io pure ne ho trovato e posso confermare quanto Lovisato affermò.

Lo *Spinello* si altera esso pure. A volte si vedono i cristalli ricoperti di una patina grigia, sub-trasparente, che forse è prevalentemente di carbonato di zinco; a volte invece si vedono ricoperti di minutissime scagliette, visibili colla lente e di aspetto cloritico (se non forse si avvicinino al gruppo della Pirofillite). Non vi è netta differenza nel modo di presentarsi dello spinello a seconda della roccia cui appartiene. In generale però i cristalli impiantati sulla calcite della massa *a* sono poco frammentati e di un colore più cupo, quasi nero, non trasparenti. Quelli della roccia *b* forniscono forse i più belli esemplari di spinello azzurro. Quelli della roccia *d* sono più spesso alterati nel modo sopra descritto.

Matematica. — *Sulle condizioni sufficienti per il minimo nel calcolo delle variazioni* (*Gli integrali sotto forma non parametrica*). Nota di EUGENIO ELIA LEVI, presentata dal Socio L. BIANCHI.

1. Nel presente assetto del calcolo delle variazioni, il concetto di campo di estremali, introdotto dal Weierstrass, ha singolare importanza, come quello che solo fin qui permette di dimostrare la sufficienza delle condizioni di minimo. Tanto che, — mentre il Weierstrass dimostrava la necessità delle condizioni di Legendre e di Jacobi, seguendo questi suoi predecessori, mediante la teoria della variazione seconda, e su quelle fondava poi la dimostrazione dell'esistenza del campo, — parve allo Kneser, che, non potendosi fare a meno del concetto di campo, maggiore unità per la teoria si potesse raggiungere soltanto col lasciare da parte la teoria della variazione seconda, e col cercare di mostrare sia la necessità che la sufficienza delle condizioni di minimo basandosi sul concetto di campo; a ciò egli pervenne col bel teorema sugli inviluppi di estremali (Enveloppensatz).

Tale procedimento non è però scevro di inconvenienti assai gravi. Intanto da una parte per quanto riguarda la dimostrazione della *necessità* delle condizioni di minimo, mentre la teoria della variazione seconda si estende con discreta facilità ai casi più complessi, il procedimento ora ricordato dello Kneser non risulta sempre di facile applicazione [1]. D'altra parte, per quanto riguarda la *sufficienza* delle condizioni di minimo, non sempre è possibile e sempre è assai faticoso il mostrare che l'esistenza del campo segue dalle condizioni di Legendre e di Jacobi; invero tale dimostrazione richiede uno studio assai accurato delle soluzioni dell'equazione di Eulero: tanto che ad es. nel caso degli integrali multipli, i teoremi di esistenza delle soluzioni delle equazioni ellittiche alle derivate parziali non sono per ora sufficienti a stabilire tale proposizione (se pure è vero che i progressi fatti recentemente in tale campo di studî possono farci sperare che in tempo non lontano anche queste difficoltà possano essere superate); onde la teoria dei massimi e dei minimi degli integrali multipli presenta qui per ora una grave lacuna.

Nè basta: appena lasciamo il caso del più semplice problema del calcolo delle variazioni *è lo stesso concetto di campo che risulta deficiente* nella dimostrazione della sufficienza delle condizioni di minimo. Così nell'ordinario problema isoperimetrico già il Weierstrass, si incontrava in una

[1] Cfr. le osservazioni del Bolza a pag. 634 delle *Vorlesungen über Variationsrechnung*. Teubner (1909).

tale difficoltà, e solo recentemente il Lindeberg [1] riusciva a superarla con un procedimento assai elegante, ma del tutto lontano da quelli usati nel resto della teoria. Similmente nei problemi con estremi variabili il campo viene ad avere necessariamente punti singolari [2]; onde convenne allo Hahn completare lo studio ricorrendo alle spezzate di estremali [3]. Ed infine nei problemi di massimo e di minimo per gli integrali contenenti derivate di ordine $p \geqq 2$, il concetto di campo non serve che nell'ipotesi che le curve variate restino in un intorno di ordine $p-1$ della curva studiata [4], onde ancora non si conoscono le condizioni sufficienti per il minimo forte.

Mi pare quindi che possa non essere privo di qualche interesse, sia per i risultati effettivi che per l'esposizione sistematica, il mostrare come, lasciato da parte il concetto di campo, gli antichi metodi di trasformazione di Legendre e di Jacobi possano servire a provare la sufficienza delle condizioni del minimo forte. A tale uopo è dedicata questa Nota ed alcune altre che seguiranno; l'osservazione fondamentale è che la funzione $\mathcal{E}$ di Weierstrass rappresenta la parte della variazione totale dell'integrando che non diviene infinitesima col tendere a zero della massima distanza della curva variata dalla curva che si studia: e che quindi i ragionamenti di Legendre e di Jacobi relativi alla variazione seconda, quando in questa all'insieme dei termini in cui entrano solo le variazioni delle derivate si sostituisca la funzione $\mathcal{E}$ dovranno esser capaci di darci la dimostrazione del minimo. Qui mi limiterò a sviluppare questo concetto nei suoi particolari per il più semplice problema del calcolo delle variazioni, affinchè risulti più evidente la struttura del ragionamento. Mi riserbo di tornare più tardi sull'applicazione di esso a problemi meno semplici, onde mostrare la capacità che questo metodo ha di risolvere in modo uniforme i problemi sopra ricordati, in cui il concetto di campo non pare sufficiente.

2. Comincerò collo studiare il problema in forma non parametrica: si avrà da cercare quando una curva dà all'integrale

$$\mathrm{I} = \int_{x_1}^{x_2} f(xyy')\,dx \qquad (1) \qquad (x_1 \leqq x_2)$$

il minimo valore rispetto alle curve $\mathfrak{C}$ di equazione $y = y(x)$, che stanno in una certa regione $\mathfrak{R}$ del piano xy, e passano per i due punti $\mathrm{P}_1 \equiv (x_1 y_1)$,

[1] Lindeberg, *Ueber einige Fragen der Variationsrechnung*. Math. Ann. (1909), vol. 67, pag. 346. Vedi pure Lindeberg, *Zur Theorie des relativen Extremums* etc. Math. Ann. (1904), vol. 59, pag. 332; Bolza, loc. cit., § 94.

[2] Tali difficoltà furono segnalate da Bolza (loc. cit., pag. 523), Bliss e Mason (Am. Transactions (1908), vol. 9, pag. 440), Radon (Wiener Berichte 119, pag. 1294).

[3] Hahn, *Ueber Variationsprobleme mit variablen Endpunkten*. Monatshefte für Math. und Phys., vol. XXII (1911), pag. 127. Tale considerazione servì allo Hahn già in molti problemi.

[4] Cfr. Hadamard, *Leçons sur le calcul des variations*, vol. I, pp. 458-465.

$P_2 \equiv (x_2 y_2)$. Ammetterò con Bolza che f sia di classe C''' quando (xy) sia in $\mathfrak{R}$ ed y' sia finito; dirò $M_{\varrho'}$ il massimo delle sue derivate di terz'ordine fatte rapporto a y e y' per (xy) in $\mathfrak{R}$ ed $|y'| < \varrho'$. Indicherò con $\overset{0}{\mathfrak{C}}$ un estremale $y = \overset{0}{y}(x)$ passante per i punti P_1 e P_2: porrò

$$(1) \qquad P = f''_{y^2}(x\overset{0}{y}\overset{0}{y}') \quad , \quad Q = f''_{yy'}(x\overset{0}{y}\overset{0}{y}') \quad , \quad R = f''_{y'^2}(x\overset{0}{y}\overset{0}{y}') ;$$

e supporrò che sia $|\overset{0}{y}'| \leq \varrho'_1$. Mi propongo di mostrare anzitutto che: *se nei punti di* $\overset{0}{\mathfrak{C}}$ *sono soddisfatte le condizioni seguenti*

1° (2) $R > 0$

2° (3) $\mathcal{E}(x\overset{0}{y}\,;\overset{0}{y}'y') > 0$ *per* $0 < |y' - \overset{0}{y}'| \leq r'$,

3° *il punto coniugato* x'_1 *di* x_1 *su* $\overset{0}{\mathfrak{C}}$ *precede* x_2,

si può trovare un numero r *tale che* $\overset{0}{\mathfrak{C}}$ *dia ad* I *il minimo valore rispetto a tutte le curve* $\mathfrak{C}$, *per cui è*

$$(4) \qquad |y - \overset{0}{y}| < r \quad , \quad |y' - \overset{0}{y}'| \leq r'$$

e che passano per P_1 *e* P_2.

Occorre perciò dare alla variazione totale ΔI che I subisce quando si passa da $\overset{0}{\mathfrak{C}}$ a $\mathfrak{C}$ una particolare espressione. Nel fare le trasformazioni a ciò necessarie, noi supporremo senz'altro $\mathfrak{C}$ di classe C'': è noto che se $\overset{0}{\mathfrak{C}}$ dà ad I il minimo rispetto a tali curve, lo dà pure rispetto alle curve di classe D' [1].

Ciò posto, si indichi per brevità, con η la funzione $y - \overset{0}{y}$; rammentando che $\mathcal{E}(xy\,;\overset{0}{y}'y') = f(xyy') - f(xy\overset{0}{y}') - \eta' f_{y'}(xy\overset{0}{y}')$, si ha

$$(5) \qquad \begin{aligned} \Delta I &= \int_{x_1}^{x_2} [f(xyy') - f(x\overset{0}{y}\overset{0}{y}')]\, dx = \\ &= \int_{x_1}^{x_2} [\mathcal{E}(xy\,;\overset{0}{y}'y') + (f(xy\overset{0}{y}') - f(x\overset{0}{y}\overset{0}{y}')) + \eta' f_{y'}(xy\overset{0}{y}')]\, dx . \end{aligned}$$

Sviluppando $f(xy\overset{0}{y}') - f(x\overset{0}{y}\overset{0}{y}')$ mediante la formula di Taylor e rammentando che $\overset{0}{\mathfrak{C}}$ è un estremale, si ha

$$(6) \qquad \begin{aligned} \int_{x_1}^{x_2} [f(xy\overset{0}{y}') - f(x\overset{0}{y}\overset{0}{y}')]\, dx &= \int_{x_1}^{x_2} \left\{ \eta f'_y(x\overset{0}{y}\overset{0}{y}') + \frac{1}{2}\eta^2 P + \eta^3 \lambda_1 \right\} dx = \\ &= \int_{x_1}^{x_2} \left\{ -\eta' f'_{y'}(x\overset{0}{y}\overset{0}{y}') + \frac{1}{2}\eta^2 P + \eta^3 \lambda_1 \right\} dx , \end{aligned}$$

[1] Cfr. Bolza, loc. cit., pp. 85-86. Basterebbe anzi supporre $\mathfrak{C}$ analitica; cfr. Hadamard, loc. cit. pp. 51 e sg.

dove si è posto, indicando $\bar{y}$ un conveniente valore compreso fra $\mathring{y}$ e y,

$$(7)\qquad \lambda_1(xy\mathring{y}\mathring{y}') = \frac{1}{3!} f'''_{y^3}(x\bar{y}\mathring{y}') .$$

Sostituendo (6) in (5) otteniamo

$$(8)\qquad \begin{aligned} \Delta \mathrm{I} &= \int_{x_1}^{x_2} \left\{ \mathcal{E}(xy\,;\mathring{y}'y') + \frac{1}{2} \mathrm{P}\eta^2 + \eta'[f'_{y'}(xy\mathring{y}') - f'_{y'}(x\mathring{y}\mathring{y}')] + \eta^3\lambda_1 \right\} dx = \\ &= \int_{x_1}^{x_2} \left\{ \mathcal{E}(xy\,;\mathring{y}'y') + \frac{1}{2}(\mathrm{P}\eta^2 + 2\eta\eta'\mathrm{Q}) \right\} dx + \int_{x_1}^{x_2} (\eta^3\lambda_1 + \eta^2\eta'\lambda_2)\, dx \,, \end{aligned}$$

dove in modo analogo a (7) si è posto, indicando con $\bar{\bar{y}}$ un valore compreso fra $\mathring{y}$ e y,

$$(9)\qquad \lambda_2(xy\mathring{y}\mathring{y}') = \frac{1}{2!} f'''_{y'y^2}(x\bar{\bar{y}}\mathring{y}') .$$

3. La (8) si può ancora trasformare. Si noti che

$$(10)\qquad \mathcal{E}(xy\,;\mathring{y}'y') = \left[\frac{1}{2} f''_{y'^2}(xy\mathring{y}') + \lambda_4\eta'\right]\eta'^2 = \left[\frac{1}{2}\mathrm{R} + \lambda_3\eta + \lambda_4\eta'\right]\eta'^2 ,$$

dove si è posto

$$(11)\qquad \lambda_3(xy\mathring{y}\mathring{y}') = \frac{1}{2!} f'''_{y'^2y}(x\bar{\bar{\bar{y}}}\mathring{y}') \;,\; \lambda_4(xy\mathring{y}'y') = \frac{1}{3!} f'''_{y'^3}(xy\bar{y}') ,$$

$\bar{\bar{\bar{y}}}$, $\bar{y}'$ indicando valori intermedii rispettivamente tra y e $\mathring{y}$, y' e $\mathring{y}'$.

Sicchè sostituendo (10) in (8) avremo

$$(12)\qquad \begin{aligned} \Delta \mathrm{I} &= \frac{1}{2}\int_{x_1}^{x_2} (\mathrm{P}\eta^2 + 2\mathrm{Q}\eta\eta' + \mathrm{R}\eta'^2)\, dx + \\ &\qquad + \int_{x_1}^{x_2} (\lambda_1\eta^3 + \lambda_2\eta^2\eta' + \lambda_3\eta\eta'^2 + \lambda_4\eta'^3)\, dx . \end{aligned}$$

Questa formula non differisce realmente nell'aspetto da quella che si otterrebbe sviluppando $f(xyy') - f(x\mathring{y}\mathring{y}')$ mediante la formula di Taylor arrestata ai termini di 3° ordine: però il modo speciale di dedurla conferisce alle λ_3, λ_4 proprietà che ci permettono di dimostrare il teorema sopra enunciato.

Introduciamo perciò le ipotesi del nostro teorema. Le ipotesi 1° e 2° si possono riassumere in questa che $\dfrac{\mathcal{E}(xy\,;\mathring{y}'y')}{(\mathring{y}' - y')^2}$ è sempre > 0 per $y = \mathring{y}(x)$, $|y' - \mathring{y}'| \leq r'$: ne segue che si possono determinare due numeri r_1 e μ po-

sitivi e tali che per $|y - \overset{\circ}{y}(x)| \leq r_1$, $|y' - \overset{\circ}{y}| \leq r'$ sia

$$\frac{\mathcal{E}(xy\,;\overset{\circ}{y}y')}{(\overset{\circ}{y}' - y')^2} > \mu . \tag{13}$$

Per (10) avremo dunque per $|\eta| \leq r_1$, $|\eta'| \leq r'$,

$$\frac{1}{2}\mathrm{R} + \lambda_3\eta + \lambda_4\eta' > \mu . \tag{14}$$

D'altra parte l'ipotesi 3° ci dice che esiste una soluzione $u(x)$ dell'equazione

$$(\mathrm{P} - \mathrm{Q}')\,u - \frac{d}{dx}(\mathrm{R}u') = 0$$

sempre $\neq 0$ per $x_1 \leq x \leq x_2$: poniamo che si abbia

$$0 < m_1 \leq u \leq m_2 \ , \ |u'| \leq m_3 . \tag{15}$$

Si ponga infine

$$\eta(x) = p(x)\,u(x) , \tag{16}$$

sarà $p(x)$, come $\eta(x)$, una funzione finita e continua, di classe C'', nulla negli estremi x_1 e x_2. Si avrà quindi [1]

$$\int_{x_1}^{x_2} p^2\,dx \leq k\int_{x_1}^{x_2} p'^2\,dx \qquad k = \frac{(x_2 - x_1)^2}{\pi^2} . \tag{17}$$

[1] Cfr. Hadamard, loc. cit., pp. 334-335, n. 272. L'Hadamard deduce questa formula coi metodi del calcolo delle variazioni — ma indipendentemente dal teorema che qui vuolsi dimostrare. Del resto si può facilmente dedurre una limitazione un po' più larga, ma ai nostri scopi equivalente fondandosi solo sulle formule di Schwarz e Dirichlet. Si può supporre che sia $x_2 > x_1$. Per la prima di queste formule essendo $p(x_1) = 0$, si ha, per $x \geq x_1$

$$p^2(x) = \left(\int_{x_1}^{x} p'(\xi)\,d\xi\right)^2 \leq (x - x_1)\int_{x_1}^{x} p'^2(\xi)\,d\xi :$$

ed allora per la formula di Dirichlet è

$$\int_{x_1}^{x_1 + \frac{x_2 - x_1}{2}} p^2(x)\,dx \leq \int_{x_1}^{x_1 + \frac{x_2 - x_1}{2}} (x - x_1)\,dx \int_{x_1}^{x} p'^2(\xi)\,d\xi =$$

$$= \frac{1}{2}\int_{x_1}^{x_1 + \frac{x_2 - x_1}{2}} p'^2(x)\left[\frac{(x_2 - x_1)^2}{4}(x - x_1)^2\right]dx \leq \frac{(x_2 - x_1)^2}{8}\int_{x_1}^{x_1 + \frac{x_2 - x_1}{2}} p'^2(x)\,dx .$$

Similmente essendo $p(x_2) = 0$ si ottiene

$$\int_{x_1 + \frac{x_2 - x_1}{2}}^{x_2} p^2(x)\,dx \leq \frac{(x_2 - x_1)^2}{8}\int_{x_1 + \frac{x_2 - x_1}{2}}^{x_2} p'^2(x)\,dx :$$

onde sommando

$$\int_{x_1}^{x_2} p^2\,dx \leq \frac{(x_2 - x_1)^2}{4}\int_{x_1}^{x_2} p'^2\,dx .$$

E di qui, osservando che $|pp'| \leq \frac{1}{2}\{p^2 + p'^2\}$:

$$\int_{x_1}^{x_2} |pp'|\, dx \leq \frac{1}{2}(k+1)\int_{x_1}^{x_2} p'^2\, dx . \tag{18}$$

Ciò posto, applicando la nota trasformazione di Jacobi e cioè sostituendo in (12) a η ed η' i valori tratti da (16), si ha

$$\begin{aligned} \Delta \mathrm{I} &= \frac{1}{2}\int_{x_1}^{x_2} \mathrm{R} u^2 p'^2\, dx + \int_{x_1}^{x_2} (\lambda_1 \eta^3 + \lambda_2 \eta^2 \eta' + \lambda_3 \eta'^2 \eta + \lambda_4 \eta'^3)\, dx = \\ &= \int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{1}{2}\mathrm{R} + \lambda_3 \eta + \lambda_4 \eta'\right) u^2 p'^2\, dx + \\ &\quad + \int_{x_1}^{x_2} [\lambda_1 \eta^3 + \lambda_2 \eta^2 \eta' + (\lambda_3 \eta + \lambda_4 \eta')(u'^2 p^2 + 2\eta u' p')]\, dx . \end{aligned} \tag{19}$$

Ma per (14), (15), se $|\eta| \leq r_1$, $|\eta'| \leq r'$

$$\int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{1}{2}\mathrm{R} + \lambda_3 \eta + \lambda_4 \eta'\right) u^2 p'^2\, dx \geq \mu m_1^2 \int_{x_1}^{x_2} p'^2\, dx . \tag{20}$$

D'altra parte, se rammentiamo che $|\mathring{y}'| \leq \varrho_1'$, e, indicando con r una quantità $\leq r_1$ per ora indeterminata, supponiamo $|\eta| \leq r$, avremo per (7), (15), (16), (17):

$$\left|\int_{x_1}^{x_2} \lambda_1 \eta^3\, dx\right| \leq \frac{1}{3!}\mathrm{M}_{\rho_1'} m_2^2 r \int_{x_1}^{x_2} p^2\, dx \leq \frac{1}{3!}\mathrm{M}_{\rho_1'} k m_2^2 r \int_{x_1}^{x_2} p'^2\, dx . \tag{21}$$

Analogamente per (9), (11), (15), (16), (17), (18)

$$\begin{aligned} \left|\int_{x_1}^{x_2} \lambda_2 \eta^2 \eta'\, dx\right| &\leq \frac{1}{2!}\mathrm{M}_{\rho_1'} r \int_{x_1}^{x_2} |\eta\eta'|\, dx = \frac{1}{2}\mathrm{M}_{\rho_1'} r \int_{x_1}^{x_2} |uu'p^2 + u^2 pp'|\, dx \leq \\ &\leq \frac{1}{2}\mathrm{M}_{\rho_1'} m_2 r \left\{k m_3 + \frac{1}{2}(1+k) m_2\right\} \int_{x_1}^{x_2} p'^2\, dx \\ \left|\int_{x_1}^{x_2} \lambda_3 \eta (u'^2 p^2 + 2\eta u' p')\, dx\right| &\leq \frac{1}{2}\mathrm{M}_{\rho_1'} r \int_{x_1}^{x_2} |u'^2 p^2 + 2 uu' pp'|\, dx \leq \\ &\leq \frac{1}{2}\mathrm{M}_{\rho_1'} m_3 r \{k m_3 + (1+k) m_2\} \int_{x_1}^{x_2} p'^2\, dx. \end{aligned} \tag{22}$$

Infine, rammentando che per (16), (15) è $|p| < \frac{r}{m_1}$ e che essendo $|\mathring{y}'| \leq \varrho_1'$, $|y' - \mathring{y}'| \leq r'$, la quantità $\overline{y}'$ della formula (11) è in modulo infe-

riore a $\varrho' = \varrho'_1 + r'$, avremo

$$\int_{x_1}^{x_2} \lambda_4 \eta'(u'^2 p^2 + 2\eta u'p')\, dx \leq$$

$$(23) \qquad \leq \frac{1}{3!} \mathrm{M}_{\varrho'} \int_{x_1}^{x_2} |u'^3 p^3 + 2\eta u'^3 pp' + \eta u'^2 p'^2 + 2\eta uu'pp'|\, dx \leq$$

$$\leq \frac{1}{3!} \mathrm{M}_{\varrho'}\, m_3 r \left\{ \frac{m_3^2 k}{m_1} + m_3(2+k) + m_2(1+k) \right\} \int_{x_1}^{x_2} p'^2\, dx\,.$$

Raccogliendo da (19), (20), (21), (22), (23) deduciamo che se $|\eta| \leq r \leq r_1$

$$(24) \qquad \Delta \mathrm{I} > (\mu m_1^2 - r\mathrm{H}) \int_{x_1}^{x_2} p'^2\, dx$$

dove

$$(25) \qquad \mathrm{H} = \frac{1}{3!} \mathrm{M}_{\varrho'_1} \left[\frac{3}{2} m_2^2 + \frac{5}{2} k m_2^2 + 6 k m_2 m_3 + 3 m_2 m_3 + k m_3^2 \right] + \frac{1}{3!} \mathrm{M}_{\varrho'}\, m_3 \left[\frac{m_3^2 k}{m_1} + m_3(2+k) + m_2(1+k) \right].$$

Basterà quindi prendere per r un numero inferiore a $\frac{\mu m_1^2}{\mathrm{H}}$ perchè ne segua $\Delta \mathrm{I} \leq 0$, c. v. d.

Citologia. — *Sulla presenza del glicogeno nelle fanerogame, e sua relazione coll'ossalato di calcio* [1]. Nota del dott. Ioannes Politis di Atene, presentata dal Socio Giovanni Briosi.

Storia. — Dopo che Claude Bernard nel 1857 scoperse il glicogeno nel fegato dei mammiferi, le osservazioni di molti autori hanno dimostrato la sua grande diffusione nel regno animale.

Nel regno vegetale, Kühne per primo ebbe a segnalarlo in un mixomicete, l'*Aethalium septicum*; poi Behrend, Külz, Reinke et Rodewald mostrarono la sua analogia completa col glicogeno del fegato dei mammiferi.

Nelle piante fu però dimostrata l'esistenza del glicogeno in modo positivo dai lavori di Errera. Prima di lui, Tulasne aveva già osservato che il contenuto degli aschi dei tartufi si colora, in un certo periodo della loro evoluzione, in rosso-bruno molto oscuro, sotto l'influenza dell'iodio; che questa reazione non si verifica negli aschi molto giovani, ma appare in seguito, poi diminuisce di intensità a misura che gli aschi maturano, per scomparire infine quando le spore hanno terminato il loro sviluppo.

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto Botanico della R. Università di Pavia.

Uno studio molto più profondo, sia sulla diffusione, sia sulla evoluzione e sui caratteri microscopici della sostanza che Tulasne vide reagire coll'jodio nella maniera accennata, venne fatto un po' più tardi dal De Bary. Questo autore notò che il contenuto degli aschi di parecchi ascomiceti in una certa età si differenzia in una parte che si colora in giallo coll'iodio, nella quale nascono le spore, e che è il protoplasma propriamente detto; e in un'altra parte (che egli chiamò epiplasma), che si distingue per la sua rifrangenza, il suo aspetto omogeneo, risplendente, e sopra tutto per la tinta rosso-bruna o bruno-violacea che gli comunica una soluzione acquosa di iodio, anche molto diluita.

Questa ed altre osservazioni di De Bary sull'epiplasma, e quelle, più antiche, di Tulasne, furono riprese da Errera nel 1882.

Errera, nel primo suo lavoro sull'epiplasma degli ascomiceti, dimostrò che la colorazione rosso-bruna ottenuta dai due precedenti autori per mezzo dell'iodio era dovuta alla presenza di una sostanza, di cui i caratteri microchimici corrispondevano esattamente a quelli del glicogeno animale tipico.

In seguito ad ulteriori ricerche Errera scoperse il glicogeno in molti Ficomiceti, Basidiomiceti e nel lievito di birra.

Egli ottenne anche, servendosi del metodo di Brücke, un estratto di glicogeno da esemplari di *Peziza vesiculosa*, *Tuber melanosporum* e *Tuber aestivum* con i caratteri del glicogeno del fegato. Esso però era in così piccola quantità da non permettere nè la determinazione del suo potere rotatorio, nè l'analisi immediata.

Le conclusioni cui giunse Errera rispetto alla somiglianza tra il glicogeno vegetale e quello animale, furono accettate senza restrizione da Stas e Gilkinet e furono pienamente confermate da uno studio accurato di queste sostanze intrapreso più tardi dal suo allievo Glautriau.

Glautriau infatti, dopo avere studiato le proprietà fisiche e chimiche di diversi glicogeni estratti da funghi, lieviti e tessuti animali, concluse che non esiste nessun carattere differenziale tra il glicogeno di origine animale e quello proveniente dai vegetali.

Oltre che nei mixomiceti e negli ifomiceti, il glicogeno fu riscontrato da Zacharias e da Hegler anche nelle Cianoficee.

Nelle fanerogame lo riscontrai io nelle cellule a rafidi delle seguenti specie: *Orchis Morio* Linn., *Bletia hyacinthina* Ait., *Billbergia nutans* Wendl., *Pitcairnia xanthocalyx* Mart.,

Mucillaggine dei tuberi di *Orchis*. — Schmidt pel primo, nell'anno 1844 tentò un esame microscopico dei tuberi di Orchis. Secondo questo l'autore, essi, allo stadio giovane, contengono una sostanza mucillagginosa, omogenea, dalla quale si forma gradatamente, durante la vegetazione, amido finamente granuloso che riempie completamente le cellule e si ridiscioglie verso la fine della vegetazione seguendo lo stesso processo in senso inverso.

Kützing più tardi notò che la mucillagine si trova localizzata nelle grandi cellule dei tuberi di Orchis; che essa si colora in azzurro con iodio ed acido solforico, e perciò egli la ritenne costituita da cellulosa e la considerò appartenente alla membrana cellulare.

Cramer e Wigand dissero che la mucillaggine di Orchis trae origine dalla membrana cellulare.

Frank poi, allo scopo di studiare il modo con cui questa mucillaggine si forma, si servì dei giovani tuberi di *Orchis majalis*, *Orchis militaris* e *Gymnadenia conopsea*.

Egli osservò che quivi le cellule sono inizialmente tutte simili per grandezza e contenuto. Ben presto però si vede formarsi in alcune di esse, immediatamente accanto al nucleo, una piccola drusa di cristalli aghiformi, posta in una piccola goccia limpida di mucillaggine giacente ugualmente presso il nucleo cellulare e nettamente separata dal torbido protoplasma, senza che si possa constatare la presenza di un inviluppo membranoso. Tale goccia più tardi si ingrandisce rapidamente senza fondersi col protoplasma, e finisce per riempire la cavità cellulare.

Frank inoltre osservò che la mucillaggine di Orchis, con iodio ed acido solforico, assume un colore che va dal viola sporco all'azzurro, e concluse che questa mucillaggine, sebbene concordi nel suo comportamento chimico colla cellulosa, pur non ha niente a che fare colla membrana cellulare, ma appartiene invece al contenuto della cellula.

Meyer e Hartwich, occupandosi della mucillaggine in questione, notarono, contrariamente alle osservazioni del Frank, che essa, con iodio ed acido solforico, assume una colorazione gialla.

Il Mangin infine si occupò dell'esame microchimico della mucillaggine di Orchis. Egli divise le mucillaggini vegetali in due categorie: semplici e miste e distinse alla loro volta le semplici in cellulosiche, pectosiche, callosiche. Rispetto alle prime, egli nota ciò che segue:

« Ces mucilages sont coagulés par un mélange d'acide chlorhydrique et « d'alcool, et restent insolubles, sans se gonfler dans une solution d'oxalate « d'ammoniaque qui dissocie les tissus; ils se gonflent lentement dans l'eau, « ils jouissent des propriétés optiques de la cellulose et s'illuminent de teintes « irisées entre les nicols croisés.

« Ces mucilages se colorent facilement à l'aide des colorants de la cel« lulose, surtout après l'action de la potasse caustique.

« Ce sont les colorants tétrazoïques qui forment deux séries: l'une « comprenant l'*orseilline* BB, le *noir naphtol* etc., agissant en bain acide; « l'autre comprenant le *rouge Congo*, la *benzopurpurine*, la *deltapurpurine*, « la *benzoazurine*, etc., agissant en bain alcalin.

« L'action des réactifs iodés (acide phosphorique et iode, chlorure de cal« cium iodé, etc.) est en général nulle ou très faible; le mucilage prend

« seulement une teinte jaune plus ou moins foncée, parfois brune. Les mu-
« cilages cellulosiques ne se colorent jamais avec les colorants basiques,
« quels qu'ils soient.

« Ces mucilages sont rares; je n' en ai jusqu'ici rencontré qu'un seul
« exemple, constitué par les mucilages des bulbes d'Orchidées, désigné sous
« le nom de salep.

« Au sujet de l'action des réactifs iodés, Frank dit que l'acide sulfu-
« rique et l'iode colorent ce mucilage en bleu violacé; pour ma part, en
« employant l'acide phosphorique et l'iode, je n'ai jamais obtenu cette colo-
« ration avec les espèces indigènes: *Orchis fusca, Orchis militaris, Orchis*
« *maculata* etc. ».

Da questi cenni storici risulta che la maggior parte degli autori su citati che esaminarono la mucillaggine delle Orchis, conclusero che essa deve ritenersi di natura cellulosica. Le mie ricerche invece, come si vedrà, mi condussero alla conclusione che la medesima si comporta come il glicogeno.

Orchis Morio Linn.

Se si esamina al microscopio una sezione trasversale praticata in un tubercolo adulto di *Orchis Morio*, si osserva che il parenchima nel quale sono distribuiti i fasci fibro-legnosi, si compone di piccole cellule amilifere con un protoplasma granuloso ed un grosso nucleo, e di grandi cellule, piene di mucillaggine e di cristalli di ossalato di calcio aghiformi, dalle quali il protoplasma è scomparso quasi del tutto.

Allorchè si lasciano sezioni fatte su materiale fresco, per pochi minuti, in una soluzione di iodio in ioduro di potassio diluita, le pareti delle cellule parenchimatiche si tingono in giallo, mentre la mucillaggine prende una colorazione rosso-bruna, che sparisce col riscaldamento del preparato, per ricomparire col raffreddamento.

L'acido solforico, fatto agire dopo questo reattivo, determina una colorazione della mucillaggine, più intensa della precedente, mentre le pareti delle cellule, in seguito alla trasformazione della cellulosa in sostanza amilacea, prendono un bel colore azzurro.

Sotto l'azione del cloruro di zinco iodato, la mucillaggine non reagisce come la cellulosa, nè dà alcuna reazione per azione del reattivo di Millon, dell'acido osmico e del percloruro di ferro.

Sezioni fresche non troppo sottili, tenute per qualche minuto in acqua distillata bollente contenente qualche goccia di potassa caustica, indi trattate con una soluzione diluita di rame, mostrano una evidente colorazione azzurra-pallida in tutte le cellule contenenti mucillaggine.

La mucillaggine è insolubile in alcool assoluto ed acido acetico glaciale; si gonfia invece e si scioglie in acqua a temperatura ordinaria.

Essa presenta dunque tutte le reazioni microchimiche del glicogeno.

Bletia hyacinthina Ait.

Seguendo lo sviluppo del parenchima dei tubercoli del rizoma di questa specie fin dai suoi primordî, si nota che il medesimo, nei primissimi stadî della sua evoluzione, è costituito da cellule di uguale grandezza, ricche di plasma, con un grosso nucleo.

Più tardi, in alcune di queste cellule si notano delle goccie piccole, vischiose, rifrangenti la luce (meno però di quelle oleose), ed accanto ad essa un piccolo fascio di cristalli aghiformi di ossalato di calcio. Questo appare subito dopo la formazione delle prime goccie.

Le cellule cristallifere si ingrandiscono più rapidamente di quelle parenchimatiche circostanti, le quali, appena hanno raggiunto una certa grossezza, s'arrestano nello sviluppo. Esse inoltre conservano il loro citoplasma ed il loro nucleo fino alla vecchiaia, e nello stesso tempo contengono una sfera piccola che rifrange fortemente la luce. Questa si tinge col Sudan III con lo Scharlach R, col Nilblau-sulphat 6, si annerisce coll'acido osmico e non presenta le reazioni delle sostanze proteiche. È quindi da ascriversi alle elaiosfere.

In un rizoma alquanto più sviluppato noi troviamo che le cellule a rafidi hanno guadagnato in grossezza; in esse i rafidi sono diventati più grandi, le goccioline hanno aumentato di numero, il protoplasma va esaurendosi.

Infatti il nucleo cellulare che era dapprima evidente è fortemente colorabile, a misura che la cellula con cristalli ingrandisce, degenera, e quando questa è progredita nel suo sviluppo, si riduce allo stato di residuo quasi irriconoscibile di cromatina, che finalmente scompare del tutto.

Il citoplasma anch'esso, seguendo la sorte del nucleo, deperisce, diminuisce cioè di volume e si riduce ad una sottile pellicola che riveste internamente la parete e che finalmente scompare.

Descritto così rapidamente il processo evolutivo delle cellule rafidiofore, veniamo a studiare qual'è la natura delle goccioline rifrangenti ed incolore che riempiono il loro lume.

Queste, sotto l'azione dell'acqua, si gonfiano e si sciolgono; sono invece insolubili in alcool assoluto ed acido acetico glaciale.

Se si trattano sezioni fresche, fatte in un tubercolo adulto del rizoma, con una soluzione di iodio in ioduro di potassio, assai diluita, si vede dapprima che le membrane cellulari ingialliscono; poco dopo, le goccioline assumono una colorazione rosea, poi rosso-aranciata e finalmente rosso-bruna.

Il contenuto delle altre cellule parenchimatiche, che consiste in protoplasma ordinario, si tinge invece in giallo. Così spiccano le cellule rafidiofore subito dopo la reazione.

Se si riscalda dolcemente il preparato, dopo il trattamento collo iodio in ioduro di potassio, la colorazione rosso-bruna impallidisce e scompare; e appare di nuovo col raffreddamento.

Gli acidi cloridrico, solforico, nitrico, diluiti, sciolgono le goccioline.

L'acido solforico diluito, fatto agire dopo lo iodio in ioduro di potassio, comunica un colore azzurro solamente alle pareti cellulari.

Se si trattano sezioni trasversali o longitudinali, praticate in un tubercolo radicale adulto, con una soluzione di tannino e poi con bicromato di potassio, le goccioline diventano insolubili e si colorano, in seguito a tale trattamento, colla safranina anilinica.

Le goccioline in fine non assumono nessuna particolare colorazione quando le sezioni si trattano col sudan III, scarlato R, acido osmico, cloruro di ferro, bleu di metilene, bicromato di potassio, reattivo di Millon.

Esse presentano dunque, come si vede, le proprietà fisiche e le reazioni microchimiche del glicogeno.

Pitcairnia xanthocalyx Mart.

Nel caule di questa specie trovansi idioblasti rafidiofori, otriculiformi, sparsi nel parenchima sottostante all'epidermide, i quali differiscono dalle altre cellule parenchimatiche per le grandissime dimensioni che posseggono e per il loro contenuto speciale.

Questo consiste di rafidi di ossalato di calcio uniti in un fascio, e di una sostanza mucillagginosa, nel mezzo della quale esso giace.

Seguendo lo sviluppo di tali cellule, si nota che le medesime, nei primissimi stadî di evoluzione, somigliano perfettamente, per forma, grandezza e contenuto, alle cellule ordinarie del parenchima.

Queste, più tardi, dopo avere subìto un principio di ingrossamento, cessano di svilupparsi ulteriormente, mentre quelle a rafidi ingrandiscono in modo molto considerevole, diventano vescicolose e presentano nella loro cavità dei rafidi e delle goccie speciali, dapprima poco numerose, ma che non tardano, moltiplicandosi, a riempire quasi interamente il lume cellulare.

Nelle cellule a rafidi della brattea e degli organi fiorali adulti, le gocce si presentano fuse in una mucillaggine omogenea, mentre il citoplasma appare come un sottile straterello in contatto della parete ed infine scompare.

Nelle cellule ordinarie del parenchima non si formano nè cristalli di ossalato di calcio, nè mucillaggine, ed inoltre questi elementi contengono plastidi amiliferi.

Le gocce sopra accennate, che si formano nelle cellule a rafidi, sono incolore, rifrangenti la luce, e presentano le seguenti reazioni:

Una soluzione di iodio in ioduro di potassio, anche diluita, comunica loro una colorazione rosso-aranciata, la quale scompare col riscaldamento e riappare col raffreddamento. Si gonfiano in acqua a temperatura ordinaria e resi-

stono in alcool ed in acido acetico glaciale. Negli alcali e negli acidi diluiti le gocce si sciolgono. Esse, coi reattivi caratteristici del plasma (reattivi di Millon, Raspail ecc.) non mostrano nessuna reazione speciale, nè assumono con i sali ferrici, coll'acido osmico, con bicromato di potassio, con bleu di metilene (reattivi del tannino), qualche particolare colorazione. Sono dunque da considerarsi, per le reazioni su esposte, come gocce di glicogeno.

Billbergia nutans Wendl.

Il parenchima giovanissimo del caule dell'asse fiorale e degli organi fiorali di questa specie è costituito di cellule di uguale grandezza e di contenuto uniforme.

Più tardi, talune di queste, dopo avere subìto un principio di ingrossamento, s'arrestano nello sviluppo e presentano numerosi plastidi attivi con materiali amilacei.

Altre cellule invece ingrandiscono considerevolmente ed appaiono prive di amido e piene di goccioline speciali, nel mezzo delle quali si intravvedono dei rafidi aggruppati in fasci, di cortissime dimensioni dapprima, ma che non tardano a subire un certo allungamento. L'ossalato di calcio compare subito dopo la formazione delle prime goccioline. Queste sono dotate di una rifrangenza un po' minore di quella delle comuni gocce oleose e se ne distinguono per il loro contorno meno oscuro, il loro riflesso meno rilucente e la loro consistenza vischiosa. Messe in contatto dell'acqua, a temperatura ordinaria, si gonfiano lentamente e si dissolvono; resistono invece all'azione prolungata dell'alcool e dell'acido acetico glaciale.

Le goccioline non si colorano col Sudan III, con lo Scharlach R, nè presentano alcuna particolare reazione col reattivo di Millon, con acido osmico, bicromato di potassio, cloruro od acetato di ferro.

Esse, sotto l'azione progressiva di una soluzione di iodio in ioduro di potassio, anche diluita, diventano rosee, poi rosso-aranciate e finalmente rosso-brune. Questo colore scompare se si riscalda il preparato leggermente, e riappare dopo il raffreddamento di esso.

Facendo agire, dopo l'azione di quest'ultimo reattivo, acido fosforico od acido solforico diluito secondo le proporzioni: 2 volumi di acido con 1 volume di acqua, le goccioline si gonfiano enormemente, mentre il loro colore diventa più intenso.

Una volta che le cellule rafidiofore hanno raggiunto il completo sviluppo, si presentano come otricoli rigonfiati, pieni di una sostanza vischiosa, nel mezzo della quale giace il fascio dei rafidi.

Il nucleo di queste cellule non si vede più, ed il protoplasma si riduce ad uno strato delicatissimo accollato alla parete, o scompare anch'esso del tutto.

Le cellule ordinarie del parenchima, invece, sono prive di mucillaggine e di cristalli di ossalato di calcio, e conservano il loro protoplasma ed il loro nucleo sino alla vecchiaia.

La sostanza mucillagginosa delle cellule adulte a rafidi si presenta incolora, rifrangente la luce, d'aspetto omogeneo, e presenta reazioni simili a quelle delle goccioline accennate.

Essa infatti si coagula nell'alcool e rimane insolubile, senza gonfiarsi, in acido acetico; si gonfia e si scioglie lentamente in acqua fredda, e rapidamente nella stessa a temperatura elevata.

Col cloruro di zinco iodato o col cloruro di calcio iodato non reagisce come la cellulosa, nè col reattivo di Millon assume la speciale colorazione delle sostanze proteiche.

L'iodio in ioduro di potassio le comunica un colore che va dal bruno-aranciato al rosso-bruno. Tale colorazione scompare col riscaldamento e riappare di nuovo dopo che il preparato sia raffreddato.

Trattando sezioni fatte su materiale fresco con una soluzione di tannino al 10 °/₀ per 15 minuti, e poscia con bicromato di potassio in soluzione acquosa all'1 °/₀, la mucillaggine diventa insolubile e si colora colla safranina anilinica.

Sezioni simili alle precedenti, tenute per qualche minuto in acqua distillata bollente contenente alcune goccie di potassa caustica, indi trattate con una soluzione acquosa di solfato di rame, hanno mostrato un'evidente colorazione azzurra in tutte le cellule contenenti mucillaggine.

La mucillaggine si discioglie negli alcali e negli acidi diluiti. Essa, dopo l'azione dell'alcool, degli acidi o degli alcali, non perde la proprietà di assumere la colorazione particolare suddetta collo iodio sciolto in ioduro di potassio.

L'alcool assoluto e l'acido acetico glaciale costituiscono ottimi liquidi per la conservazione della mucillaggine, perchè essa può soggiornare lungo tempo in tali reattivi, senza subire alcuna apparente modificazione.

Il complesso delle reazioni fatte — specialmente di quelle basate sul comportamento con la soluzione di iodio in ioduro di potassio — sull'indifferenza, di fronte ad alcuni reattivi caratteristici, delle sostanze proteiche (reattivo di Millon ecc.) o del tannino (acido osmico, sali ferrici ecc.), sulla solubilità nell'acqua, negli acidi diluiti e negli alcali, ed infine sulla insolubilità in alcool ed acido acetico glaciale, mi portano a concludere che la mucillaggine in questione si comporta precisamente come il glicogeno.

Ed infatti, solo il glicogeno può presentarsi sotto forma di gocce aventi le proprietà fisiche e chimiche descritte,

Errera dice: « le glycogène peut se déterminer, par voie microchimique, « à son aspect, à sa consistance demi-fluide, à l'absence de réaction avec « l'acide osmique, le réactif de Millon et les sels de fer, à sa solubilité dans

« l'eau et à ce, qu' il prend par l'iode une couleur brun acajou ou brun « rouge qui se dissipe par la chaleur et reparaît par le refroidissement ».

Conclusioni.

I risultati delle su esposte ricerche, si possono così riassumere:

Il glicogeno, che, tra i vegetali, era stato fin'ora riscontrato con certezza solo nelle crittogame (Myxomiceti, Ifomiceti e Cianoficee) venne da me trovato anche in diverse fanerogame.

La mucillaggine dei tuberi di Orchis, ritenuta fin'ora come cellulosica, si comporta, secondo le mie ricerche, come il glicogeno.

Nelle fanerogame da me esaminate, il glicogeno si forma solamente nelle cellule contenent rafidi.

Esiste una relazione tra glicogeno e ossalato di calcio, poichè il glicogeno si forma costantemente nelle cellule in cui più tardi compare l'ossalato di calcio in forma di rafidi.

Esiste una relazione tra glicogeno e ossalato di calcio, poichè il glicogeno si forma costantemente nelle cellule in cui più tardi compare l'ossalato di calcio in forma di rafidi.

Zootecnica. — *Sul valore nutritivo del latte di bufala e del latte di vacca* (*ricerche fatte col Pioscopio e col Citogalattometro*). Nota 2ª di G. Magini, presentata dal Socio B. Grassi.

Nella mia 1ª Nota mi occupai dello stesso argomento per mezzo di ricerche chimiche comparative fatte coi *metodi diretti*, e con quelli *indiretti*.

In questa 2ª Nota ho voluto richiamare l'attenzione dei zootecnici sulla importanza che possono avere per l'esame rapido di molteplici campioni di latte due nuovi metodi di indagine fondati sull'uso del *pioscopio*, Milchprüfer Pioskop, e del *citogalattometro* del dott. Guida di Napoli, istrumenti da tempo già usati con largo successo nel campo medico per stabilire rapidamente e con sicurezza il valore nutritivo di un dato campione di latte di donna, ma, per quanto io sappia, del tutto ignorati nel campo della Zootecnica.

Faccio subito rilevare che questi due mezzi di ricerche non possono in alcun modo pretendere alla precisione scientifica dei dati forniti dall'*analisi chimica diretta* sulla composizione del latte; hanno però su questa il non trascurabile vantaggio pratico di fornire l'indice del valore nutritivo di parecchi campioni in brevissimo tempo, con semplicità ed economia di spesa, ed in modo perfettamente soddisfacente alle esigenze della pratica zootecnica; nella quale possono certamente gareggiare coi noti metodi dell'*analisi indiretta*, e, secondo me, nella maggioranza dei casi, sono ad essi preferibili.

Ogni campione di latte, sia di bufala, sia di vacca, sul quale praticai l'analisi chimica, fu sottoposto anche alla prova del *pioscopio*, e alla prova del *citogalattometro*, e, volta per volta, paragonati i risultati ottenuti dalla analisi con i dati forniti da questi altri due mezzi di ricerca.

Il *pioscopio* (Milchprüfer-Pioskop Heren's Patent, Hannover. Hannoversche Gummi Kann, C.°) è usato ogni giorno dai pediatri e dalle ostetriche, ecc. per determinare rapidamente l'indice nutritivo del latte delle nutrici (fig. 1 e fig. 2).

Dei dieci campioni di *latte di vacca* sottoposti all'esame per mezzo del pioscopio, quattro di essi corrisposero al settore « Crema », sei al settore « Normale ».

Dei dieci campioni di *latte di bufala*, sottoposti alla prova del pioscopio, tre mostrarono nel disco centrale dell'istrumento una bianchezza corrispondente al settore « Crema », mentre gli altri sette presentarono il disco centrale del pioscopio di una bianchezza superiore al settore « Crema ». (Vedasi fig. 2).

Da ciò risulta la perfetta concordanza delle indicazioni fornite dal pioscopio con quelle date dalle analisi chimiche, che cioè il valore nutritivo del latte di bufala è superiore a quello di vacca.

Le osservazioni da me fatte sugli stessi campioni di vacca e di bufala, per mezzo del *citogalattometro*, hanno dato come risultato le seguenti differenze:

a) Il *latte di vacca* nel suo insieme è meno ricco di globuli; e fra questi predominano i piccoli (μ 2-3), e quelli di media grandezza (μ 5-9); scarsi i grandi (μ 15 e più). (Ved. fig. 2).

b) Il *latte di bufala* è nel suo insieme più ricco di globuli, all'incirca di $^1/_3$, di quello di vacca; e tra i globuli sono predominanti quelli di grandezza media, e di grandezza massima; scarsi quelli piccoli. (Ved. fig. 4).

Il dott. Guida di Napoli, nel 1890 fece, al primo Congresso pediatrico di Roma, la sua interessante comunicazione, dal titolo: *Un nuovo metodo per l'esame del latte umano, mercè un citogalattometro.*

L'esame microscopico del latte era già, prima di lui, da molto tempo praticato, ponendo una goccia di latte tra il portaoggetti e il coprioggetti, ma per la ineguale distribuzione dei globuli lattei, dovuta all'ineguale spessore della goccia, compresa fra i due vetrini, conduceva frequentemente ad errori di giudizio, tanto, che la goccia di latte del medesimo preparato microscopico, esaminata in un campo che si presentava ricco di globuli, lo faceva ritenere ottimo, mentre in altro campo scarso di globuli, lo faceva giudicare scadente. Donde la necessità di cercare il modo di ottenere dei preparati microscopici di latte, nei quali si avesse la uniforme distribuzione dei globuli lattei. Il dott. Guida ha risoluto in modo semplice e sicuro il problema mediante il suo citogalattometro, col quale la goccia di latte, di solito diluita 1:20 (con

acqua distillata, o con soluzione fisiologica di cloruro di sodio), ha tra il portaoggetti e il coprioggetti uno spessore uniforme, e perciò la uniforme distribuzione dei globuli lattei in ogni campo microscopico della preparazione.

Già prima di lui alcuni avevano pensato di usare a tal uopo il portaoggetti contaglobuli ematico di Thoma-Zeiss; ed infatti il citogalattometro di Guida somiglia un po' a quello; ma è più semplice, più comodo, meno costoso, e più facile a maneggiarsi. Con esso possono rapidamente essere sottoposti all'esame microscopico molti campioni di latte ed aversi dei responsi sul loro valore nutritivo, completamente soddisfacenti per le esigenze della pratica medica.

Anche il Bouchut, prima di Guida, aveva tentato qualche cosa di simile, impiegando, invece di un portaoggetti quadrettato, un oculare quadrettato, che però aveva il grande difetto di essere applicabile soltanto al microscopio Nachet; e quindi, per il medico che avesse voluto usarlo, la necessità di acquistare, con esso, anche il microscopio; mentre il Guida ha immaginato e realizzato un apparecchio di precisione, economico, adattabile a qualsiasi microscopio, e di uso facilissimo. Dopo che egli lo ebbe ideato, non trovò in Italia chi glielo costruisse, e dovè ricorrere al Petersen, che si prese la cura di farglielo costruire in Germania, ed egli stesso lo ha in vendita a Napoli, in via S. Anna dei Lombardi, 29.

All'apparecchio è annessa una dettagliata istruzione sul modo di impiegarlo; mi dispenso perciò di riferire la tecnica per il suo uso, limitandomi a segnalarlo qui, non solo per la sua grande importanza nella pratica medica, ma perchè io ritengo possa rendere ugualmente buoni servigi nella pratica zootecnica, per quanto si riferisce alla *valutazione rapida dell'indice nutritivo del latte di animali diversi, e del latte dello stesso animale in condizioni differenti di età, di tempo di mungitura, di stagione, di alimentazione* ecc. ecc.

Però si deve tener presente, come già dissi, che il citogalattometro non può in alcun modo pretendere di fare concorrenza alla precisione dell'analisi chimica, la quale mantiene la sua grande superiorità nel campo scientifico, ed eventualmente nel campo legale, ma esso (insieme al *pioscopio*, che gli è certamente inferiore) costituisce un mezzo di analisi veramente prezioso per decidere con sicurezza, con semplicità e con rapidità, sul valore nutritivo di determinati campioni di latte, non solo nel campo medico, ma anche nel campo della zootecnica pratica; nel quale, io ritengo debba avere la preferenza per gli usi correnti sia dello Zootecnico che del Veterinario.

SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA

Fig. 1. Latte di *vacca*, esaminato col *pioscopio*; il settore « Crema », corrispondente al grado di bianchezza del disco centrale, indica il suo valore nutritivo; ma il più spesso corrisponde al grado « normale ».

Fig. 2. Latte di *bufala*, esaminato col *pioscopio*; il settore « Crema » è inferiore al grado di bianchezza del disco centrale; ciò che indica la straordinaria ricchezza di globuli lattei.

Fig. 3. Latte di *vacca* diluito 1 : 20, esaminato al microscopio sul *portaoggetti citogalattometro Guida* × 300 circa (valore nutritivo normale).

Fig. 4. Latte di *bufala* diluito 1 : 20, esaminato col microscopio sul *portaoggetti citogalattometro Guida* × 300 circa, si nota la ricchezza straordinaria dei globuli, in paragone della fig. 4.

BIBLIOGRAFIA

1. Manetti e Musso. Stazioni sperimentali agrarie, pag. 30. Anno 1876.
2. Becquerel e Vernois. Chimie physiologique di Gorup-Besanez, vol. I, pag. 603. Anno 1880.
3. Strohmer. Zeitschrift f. Nahr. und Genus und Hygiene, Parte II, pag. 18. Anno 1880.
4. Fleischmann. Vierteljahr der Chemie der Nahr. und Genus, pag. 305. Anno 1886.
5. Millon e Comaille. Zeitschrift f. Analys. Chemie, vol. XVI, pag. 328. Anno 1889.
6. Wiley, Vierteljahres Chemie der Nahr. und Genus, pag. 553. Anno 1887.
7. Mariani. « Sull'uso della pasta di carta nella determinazione della materia secca, e del grasso nel latte e nel burro ». Annuario della R. Stazione sperimentale di Caseificio in Lodi, pp. 36-44. Anno 1889.
8. Pappel e Richmond. Journ. of Chem. Society, vol. LVII, 1890. Transactions, pag. 754.
9. Schrodt. Chemisches Centralblatt, pag. 131. Anno 1890.
10. Eugling e Klenze. G. Sartori: Annuario della R. Stazione sperimentale di Caseificio, pag. 14. Anno 1891.
11. Eugling, Chimica fisiologica di Bottazzi, vol. II, pag. 356.
12. Krueger. Staz. sperim. agraria, vol. XXIII, pag. 300. Anno 1892.
13. Pizzi. « Comunicazioni varie sulla composizione chimica del latte di diversi animali ». Staz. sperim. agraria, vol. XXVI, pp. 615-639. Anno 1894.
14. Bochicchio. « Monografia tecnologica sull'industria casearia abruzzese e sannitica ». Staz. sperim. agraria. vol. XXVIII, pp. 470-556. Anno 1894.
15. D'Abzac. Milch Zeitung, vol. XXV, pag. 119. Industrie laitière, N. 1, 1896.
16. Zinno. Atti del R. Istituto d'incoraggiamento. Napoli, 19 gingno 1897.
17. Rimini. « Il latte e i latticini di Bufala ». Bullettino della R. Accademia medica di Roma, Anno XXVI, 1900, pag. 231.
18. Martinoli. « Studii e ricerche sulla composizione del Colostro e del Latte ». Portici, Della Torre, Anno 1903.
19. Cajet e Martinoli. « El bufal domestico y su crin ». Annales de la Societad rural Argentina, vol. LIII e LIV, Buenos Ayres.
20. Tampelini. « Zootecnia ». Manuali Hoepli, Milano 1895.

21. DIACOMI. « Études sur la Bufflesse laitière en Rumanie », in Archivii Veterinarii, pag. 304. Bukarest, Anno 1909.
22. A. STAZI. « Il bestiame bufalino in Roma e in Italia ». Bullettino della Società Agricoltori italiani, Anno XV, N. 4 e 5. Anno 1910, pag. 106 e segg.; pag. 143 e seg. Analisi del sig. MARIANI.
23. MASCHERONI. « Industria lattiera e Zootecnia di Reggio Emilia ». 1910.
24. MARINO-ZUCO. Annali del Laboratorio chimico centrale delle Gabelle, vol. IV.
25. SCHMOEGER. Zeitschrift f. Analis. Chem., vol. XXVII, pag. 96.
26. VAUDIN, in Chimica fisiologica di BOTTAZZI, vol. II, pag. 356.
27. KONIG. Commentario delta Farmacopea italiana, vol. III, parte 2ª, pag. 406.
28. BOVESCO, in KÖNIG: Chemie der Mensch Nahr. und Genus, vol. I, pag. 346.
29. RICHMOND. Proceedings of the Chemical Society, vol. XI, pag. 77.
30. WROBLEWSKY. Zeitschrift phys. Chemie, Tom. XXVI, pag. 308.
31. BALLAND. Annales d'Hygiene publique et de medicine legale, pag. 250.
32. VÖLCKER, in G. SARTORI: « Chimica e tecnologta del Caseificio », pag. 251.
33. FLEISCHMANN, in G. SARTORI: « Chimica e tecnologia del Caseificio », pag. 251.
34. KONAUTH, in HUGONENCQ: « Précis de Chim. physiol. et pathol., pag. 418.

E. M.

G. MAGINI - Latte di Vacca e latte di Bufala.

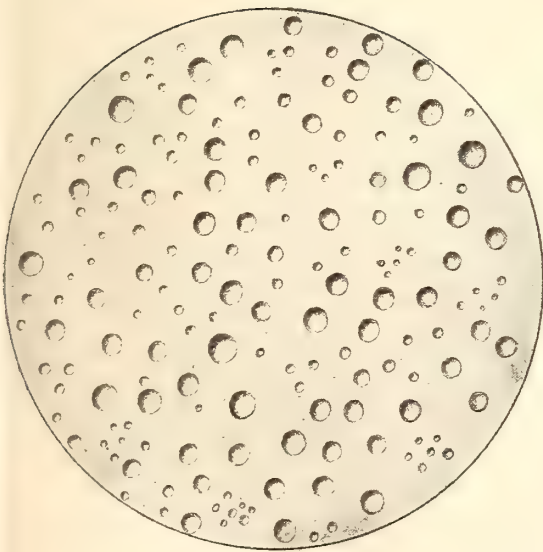
Fig. 1.

Latte di Vacca

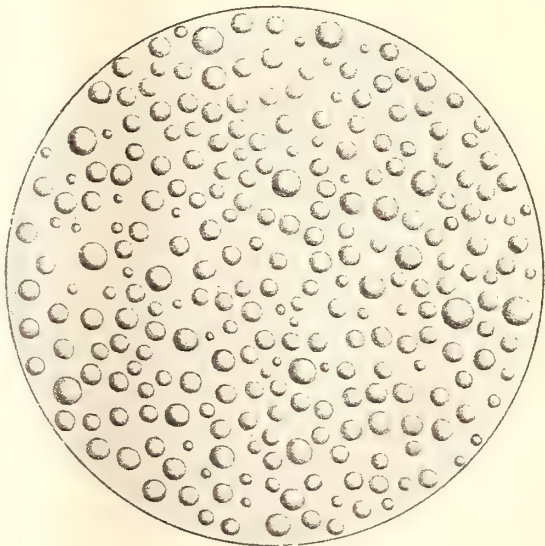
Pioscopio

Fig. 2.

Latte di Bufala

Fig. 3.

Latte di Vacca

Cito galattometro

Fig. 4.

Latte di Bufala

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª TRANSUNTI.
2ª MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — RENDICONTI *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XX. (1892-1911). 2° Sem. Fasc. 8°.
RENDICONTI *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XVIII. (1892-1911). Fasc. 1°-4°.
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VIII. Fasc. 17°.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE
AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.° — *Roma, Torino e Firenze.*
ULRICO HOEPLI. — *Milano, Pisa e Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 15 ottobre 1911.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

ERRATA	CORRIGE
A pag. 104 tabella A Data ed ora delle *scariche*	Data ed ora delle *esperienze*
» 106 rigo ultimo *presente*	*pesante*

E. **Mancini** *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 5 novembre 1911* N. 9.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 5 novembre 1911.

Volume XX.° — Fascicolo 9°

2° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei; qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 5 novembre 1911.

P. Blaserna Presidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Sulla reazione Angeli-Rimini delle aldeidi.* Nota del Socio A. Angeli.

Sotto il medesimo titolo il prof. Balbiano ha recentemente pubblicato in questi Rendiconti (1) una Nota diretta principalmente contro un suo vecchio allievo e collaboratore: ma siccome essa riguarda pure la reazione Angeli-Rimini per le aldeidi, così mi trovo costretto a far seguire alcune brevi considerazioni alla Comunicazione in parola.

Appena letta la prima Memoria (2), a me è sembrato poco probabile la struttura:

$$R.CH_2.CH_2.COH,$$

dove R rappresenta un radicale aromatico, che veniva attribuita ai prodotti di disidratazione dei glicoli:

$$R.CH(OH).CH(OH).CH_3$$

in base al risultato positivo della reazione Angeli-Rimini.

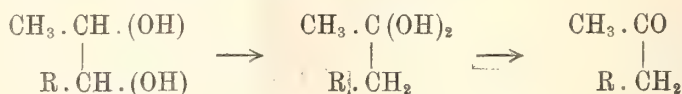
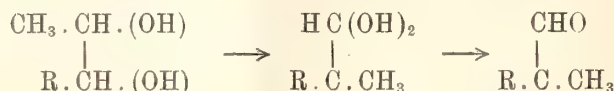
Evidentemente si tratta di una trasposizione pinacolinica, e perciò, conformemente a quanto si deduce dai precedenti risultati cui erano pervenuti

(1) Volume XX (1911), 2° semestre, pag. 245.
(2) Memorie Lincei (1905), pag. 515.

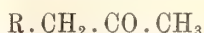
gli altri chimici, i due casi da prendersi in considerazione erano i seguenti, dove il metile figura sempre inalterato:

$$\begin{matrix} CH_3.CH.(OH) \\ | \\ R.CH.(OH) \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3.C(OH)_2 \\ | \\ R.CH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3.CO \\ | \\ R.CH_2 \end{matrix}$$

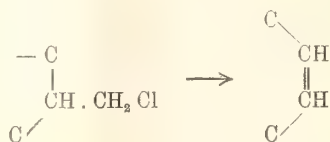
ovvero l'altra [1]:

$$\begin{matrix} CH_3.CH.(OH) \\ | \\ R.CH.(OH) \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} HC(OH)_2 \\ | \\ R.C.CH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CHO \\ | \\ R.C.CH_3 \end{matrix}$$

Aldeidi di quest'ultima forma, contenenti gli stessi residui aromatici, vennero preparate anche da Bougault [2] e differiscono dai prodotti descritti dal prof. Balbiano.

Non restava quindi che da prendere in esame la forma chetonica:

$$R.CH_2.CO.CH_3$$

ed in tal caso (a meno che non si fosse trattato di un miscuglio di aldeide e chetone) i composti del prof. Balbiano dovevano essere identici con quelli

[1] Come è noto, la trasformazione pinacolinica è anche invertibile; infatti è noto (Hepp, Berliner Berichte (1873), pag. 1439), che

$$\begin{matrix} -C \\ | \\ CH.CH_2Cl \\ C\diagup \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C\diagdown \\ CH \\ \| \\ CH \\ C\diagup \end{matrix}$$

A me sembra che questa reazione corrisponda perfettamente alla interessante trasformazione del pirrolo in derivati della piridina scoperta dal prof. Ciamician; nel primo caso la catena, nel secondo l'anello aumentano di un atomo di carbonio.

Accennerò infine che alcune trasformazioni pinacoliniche e le loro inverse

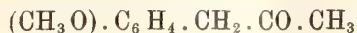
$$\begin{matrix} B \\ A.\dot{C}.D \\ | \\ A.C.D \\ \dot{B} \end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix} B \\ A.\dot{C}.B \\ | \\ A.C.D \\ \dot{D} \end{matrix}$$

rammentano, fino ad un certo punto, la cosiddetta inversione di Walden; la differenza sta nel fatto che nel primo caso lo spostamento dei due radicali si compie fra due atomi di carbonio consecutivi, mentre in quella di Walden avviene fra radicali uniti ad uno stesso atomo di carbonio. Anche le trasformazioni pinacoliniche (inverse) vengono effettuate per mezzo di derivati alogenati.

[2] Ann. de Chim. et Phys., ser. VII, 25 (1902), 483.

che l'anno prima vennero preparati da O. Wallach (¹) partendo da alcuni nitroderivati di cui io aveva fissata la struttura. E subito mi ha colpito la contradizione che ne risultava: se i composti del prof. Balbiano erano identici ai chetoni di Wallach, non si comprendeva come queste sostanze potessero presentare la reazione Angeli-Rimini per le aldeidi.

In sulle prime pensai che realmente potesse formarsi un miscuglio di chetone e di aldeide, ma poi mi sono preparato il chetone secondo Wallach:

$$(CH_3O).C_6H_4.CH_2.CO.CH_3$$

ed il prodotto di anidrificazione del glicole dall'anetolo secondo Balbiano, ed ho potuto constatare che le ossime ed i semicarbazoni corrispondenti erano identici. Però, *tanto il chetone di Wallach come il composto di Balbiano non presentavano la reazione Angeli-Rimini delle aldeidi.*

Ancora nel luglio 1906 ne ho avvertito il prof. Balbiano e contemporaneamente gli ho spedito un campioncino dell'ossima e del semicarbazone preparati secondo Wallach, pregandolo di confrontarli coi derivati da lui ottenuti.

Erano così passati alcuni anni, quando il prof. Balbiano, in seguito a risultati contradditorii cui erano pervenuti alcuni chimici francesi, nello scorso marzo mi scrisse, rammentandomi quanto io gli aveva comunicato nel 1906 e chiedendomi se avessi ancora del chetone di Wallach; non tenendone più a mia disposizione ne ho preparato una piccola quantità e gli ho inviato la corrispondente ossima, da cui egli poi ha messo in libertà il derivato carbonilico. Saggiato con l'acido di Piloty, il prof. Balbiano ebbe positiva la reazione aldeidica, mentre io l'ottenni nuovamente negativa.

Ora, trattandosi dello stesso campione, evidentemente la differenza dei risultati doveva attribuirsi a diverso modo di operare: allora ho ripetuto il saggio, mettendomi più esattamente che mi fosse stato possibile nelle condizioni seguìte dal prof. Balbiano, ed ho potuto ottenere, con scarsissimo rendimento, una piccola quantità di sale di rame che con percloruro di ferro dava la colorazione violetta degli acidi idrossammici. Gran parte del chetone era rimasto inalterato. Allora ho subito compreso che la diversità dei risultati era dovuta all'eccesso di alcali che il prof. Balbiano impiegava. Ma per fare il saggio delle aldeidi io ho prescritto di trattare con potassa, in modo da rendere il liquido *nettamente* alcalino (²) e non fortemente alcalino. In tal modo, la quantità di alcali che si impiega è inferiore alla teorica, giacchè, trattandosi di acidi molto deboli, in seguito ad idrolisi, la reazione alcalina si manifesta molto prima che tutto l'acido sia stato neutralizzato. È ben vero che il prof. Rimini (³) ha impiegato del pari alcali in eccesso, ma egli allora

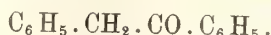
(¹) Liebigs Annalen, 332 (1904), 318.
(²) Angeli, Memorie Lincei (1905), pag. 83.
(³) Gazzetta Chimica, XXXI (1901), vol. II, pag. 84.

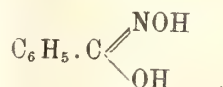
aveva lo scopo di trasformare sostanze di natura indubbiamente aldeidica in acidi idrossammici e non di determinare se un dato composto è aldeide o meno. Anche le numerose esperienze fatte in seguito mi hanno dimostrato che bisogna essere molto cauti nell'impiego dell'alcali e che è necessario aggiungere la quantità calcolata di potassa a piccole porzioni per volta [1].

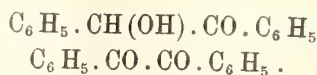
Per questa ragione, nell'eseguire il saggio *qualitativo* è preferibile impiegare il sale sodico dell'acido di Piloty, sostanza molto stabile e che si prepara con tutta facilità secondo le norme date da questo autore [2].

Per spiegare questo risultato si può ammettere, come fa il prof. Balbiano, che per azione dell'alcali si formi un composto isomero dell'acido idrossammico, di natura del tutto diversa, ma che possiede egualmente i principali caratteri che sono proprî di queste ultime sostanze; ovvero si potrebbe anche supporre che dal chetone, per azione degli alcali, possa prendere origine una aldeide isomera, quella di Bougault; ma in questo caso, d'altra parte poco probabile, impiegando il derivato dell'anetolo, per idrolisi dell'acido idrossammico si dovrebbe pervenire all'acido p-metissidratropico.

Accennerò infine ad un'altra possibilità. Siccome io non aveva più del chetone di Wallach a mia disposizione, ho preso in esame un'altra sostanza fatta in modo analogo e più facilmente accessibile, il desossibenzoino:

$$C_6H_5 . CH_2 . CO . C_6H_5 .$$

Anche questo chetone, operando nel solito modo, mi dette *reazione negativa* per le aldeidi; impiegando invece alcali in eccesso, si ebbe piccola quantità di un sale di rame che per trattamento con acido cloridrico diluito mise in libertà *acido benzidrossammico*:

$$C_6H_5 . C \begin{matrix} \nearrow NOH \\ \searrow OH \end{matrix} .$$

Operando sempre con eccesso di alcali ho pure ottenuto acido benzidrossammico dal benzoino e dal benzile:

$$C_6H_5 . CH(OH) . CO . C_6H_5$$
$$C_6H_5 . CO . CO . C_6H_5 .$$

Questi risultati si spiegano subito quando si pensi che desossibenzoino, benzoino e benzile per azione della potassa alcoolica dànno facilmente origine ad aldeide benzoica [3].

[1] Questi Rendiconti, vol. XVIII (1909), 1° sem., pag. 378.
[2] Berliner Berichte, vol. XXIX (1896), 1559.
[3] Confronta anche Meyer-Iacobson, Lehrbuch, vol. II, parte 2ª, pag. 283.

Lo stesso ho osservato col dibenzilchetone:

$$C_6H_5 . CH_2 . CO . CH_2 . C_6H_5$$

ed è noto che questa sostanza fornisce aldeide benzoica già quando viene lasciata all'aria ed alla luce.

In questi casi però, anche impiegando un eccesso di alcali, non si può essere tratti in errore, giacchè gli acidi idrossammici che si liberano dai sali di rame, ovvero gli acidi carbossilici che si hanno dalla loro idrolisi contengono un numero di atomi di carbonio inferiore a quello del composto da cui si è partiti.

Ho detto questo non per voler sostenere che la reazione Angeli-Rimini rappresenti qualcosa di infallibile, ma per dimostrare che quando è stata applicata con le dovute cautele, finora non ha mai condotto a risultati dubbî ovvero fallaci.

Zoologia. — *Schemi del ciclo evolutivo di alcune Fillosserine (Phylloxerinini, Parthenophylloxera ilicis, Acanthaphis spinulosa* e *Phylloxera quercus*). Nota del prof. B. Grassi e della dott. Anna Foà.

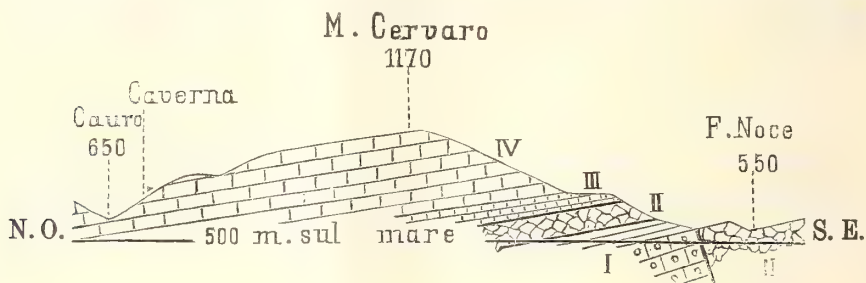
Zoologia. — *Nuovi studî sulla diffusione spontanea della fillossera.* Nota (27ª) del Socio B. Grassi e del dott. M. Topi.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Paletnologia. — *Caverna con avanzi preistorici presso Lagonegro in Basilicata.* Nota del Corrispondente G. De Lorenzo.

Richiamo con questa Nota l'attenzione degli speleologi e dei paletnologi sopra una caverna ignota ed inesplorata, che si trova al confine tra la provincia di Salerno e quella di Potenza, a mezza via tra Casalbuono e Lagonegro, a circa dieci chilometri di distanza da Lagonegro, e propriamente ad un chilometro a nord del gruppo di casupole detto il Fortino, sulla sponda destra dello Stretto Gauro, a circa quaranta metri sotto il livello della strada rotabile e ad una ventina sul fondo del canale, da cui poi si sviluppa il Vallone Secco. In quel punto i fianchi del vallone sono costituiti dai grossi banchi di calcari a rudiste, che formano le falde nord-ovest e la mole massiccia del monte Cervaro e che, rialzandosi poi verso sud-est, si appoggiano, con uno spessore

di parecchie centinaia di metri, sui sottili calcari bituminosi del Giura bruno, i quali a loro volta sormontano la dolomia principale bianca del Trias superiore e gli scisti silicei ed i calcari a noduli di selce della parte superiore del Trias medio, sviluppati lungo il corso del fiume Noce e già ampiamente descritti in precedenti miei lavori geologici.

La caverna si apre proprio nei grandi banchi di calcari a rudiste, con un pittoresco vestibolo, in parte mascherato dai rovi, dalle felci e dagli elci, profondanti tra le spaccature dei massi rocciosi sconvolti l'intrico tenace delle loro possenti radici. A sinistra del vestibolo si scorge lo stretto ingresso di una piccola grotticella laterale, adiacente alla più grande: di fronte ed in alto si apre l'orifizio della caverna maggiore, a guisa di piccolo corridoio scuro, di

Sezione geologica del M. Cervaro dal fiume Noce al sito della caverna del Gauro. Scala di 1:50.000.

I. Calcari a noduli di selce e scisti silicei (Parte superiore del Trias medio). — II. Dolomia principale (Trias superiore). — III. Calcari sottili bituminosi (Dogger). — IV. Calcari a rudiste in grossi banchi (Cretaceo).

circa un metro di altezza e tre di lunghezza. Appena superato l'orifizio di ingresso, la caverna si apre d'improvviso con uno spazioso ambiente a vôlta, di circa una cinquantina di metri quadrati di superficie e quattro o cinque metri di altezza. Di là, salendo sempre e dirigendosi verso sud-est, la caverna va sempre più restringendosi, con varie strozzature, finchè ad una quarantina di metri dall'ingresso non si può percorrerla che carponi e con difficoltà di respiro. I fianchi e la vôlta della caverna sono rivestiti dei soliti ricchi panneggiamenti stalattitici, ancora in formazione, con stillicidio e pozzetti d'acqua; ed il pavimento, lubrico d'acqua o nereggiante per guano di pipistrelli, è incrostato della solita cristallina scorza stalagmitica, qua e là rilevata in cordoni, bitorzoli, tubercoli, gibbosità e colonne forti e diritte, fuse a volte con le pendenti stalattiti.

L'ubicazione e la forma della grotta mi persuasero a prima vista, che essa avesse dovuto servire di soggiorno a remoti cavernicoli, e mi fecero perciò decidere ad uscire momentaneamente dal campo dei miei studî, per

tentarne una esplorazione, che servisse di indizio e di incitamento agli studiosi della materia. Scelsi a tale uopo come punto d'assaggio il pavimento pianeggiante del primo spazioso ambiente, a sinistra dell'orifizio d'ingresso, ed a colpi di piccone feci rompere per nove o dieci metri quadrati la dura crosta stalagmitica. Altro scavo feci nella piccola grotticella, a sinistra del vestibolo, in cui però non v'è crosta stalagmitica, ma un suolo nero e molle, che copre il tufo calcareo contenente gli avanzi preistorici identici a quelli della grotta maggiore. Già i primi colpi di piccone, confermati poi dai successivi, stabilirono la verità della mia supposizione. Infatti, a dieci-quindici centimetri di profondità sotto la superficie della crosta stalagmitica, dove questa è piana, ed a venti-trenta dove essa è gibbosa, si trova un tufo calcareo friabile giallastro, attraversato orizzontalmente da uno straterello, di quattro o cinque centimetri di spessore, e da altre plaghe sottili di terriccio grigio-scuro, risultante da un impasto di ceneri, pezzi di carbone e materia, forse, di origine organica: lo strato quindi d'abitazione dei cavernicoli. I pezzetti di legno carbonizzato si trovano anche nell'inglobante tufo calcareo; ed in questo e nello straterello grigio, in un deposito orizzontale che non supera i quindici centimetri di spessore complessivo, si trovano gli avanzi di quei remoti progenitori: i segni del fuoco, i cocci, le ossa, le armi.

I segni del fuoco si trovano evidenti nello strato grigio-scuro, costituito da ceneri, rese grasse da avanzi organici e mescolate a pezzi di carbone, che si trovano anche sparsi nell'inglobante tufo calcareo ed aderenti anche ai cocci ed alle ossa in esso sparse. La continuità ed integrità di tale strato di ceneri e carbone dimostrano, che esso non fu turbato da posteriori scavi o rimaneggiamenti dopo essersi formato come deposito di cucina e testimonianza della vita degli antichi abitatori della caverna.

Dentro ed immediatamente sopra lo strato di ceneri si trovano i cocci dei vasi da bere e da cucina. I vasi sono generalmente rotti, per rotture originarie, come si può desumere dagli orli delle fratture già ricoperti di crosta calcarea: solo alcuni più piccoli si trovano integri, o quasi. Ve ne sono anche relativamente grandi; ma la loro capacità media è da uno a due litri. La forma è in generale panciuta, col fondo piano, passante direttamente con anangolo ottuso alla pancia o separata da questa mediante una sporgenza basilare o chiglia, di 1-2 cm. di larghezza, con manichi solidi o con anse a due o più sporgenze. La creta è nera o scura, cruda o semicotta, ed in tale caso rossa all'esterno e nera all'interno nei vasi più grossolani. I vasi più fini hanno una patina bruno-scura lucente e sono ornati da cordoni, applicati in rilievo ed incisi a crudo con le unghie o con stecchi di legno. In alcuni dei vasi più integri si trova il deposito di tufo calcareo, inglobante ceneri, carboni ed ossa. L'insieme dei vasi, per struttura, forme ed ornamentazione, corrisponde a quello del più antico periodo *neolitico*, quale si è studiato in altre caverne d'Italia.

Insieme con le ceneri, i carboni ed i cocci si trovano sparse molte ossa. Queste ossa però nello scavo da me fatto sono tutte umane e specialmente rappresentate da ossa lunghe degli arti, cranii e costole, con maggiore scarsezza delle vertebre ed ossa brevi e di ossa del bacino. Non il più piccolo avanzo di altri animali è stato da me trovato. Ciò farebbe credere che si tratti di grotta ad inumazione funeraria. Ma, contro di questa ipotesi sta il fatto, che le ossa si trovano, non in fossi di inumazione, ma sparse nel sottile strato di ceneri, carboni e cocci, steso superficialmente ed orizzontalmente sul fondo della caverna. Del resto, anche se si trattasse di inumazione, non dovrebbero mancare gli avanzi animali, serviti nei pasti funerarii, di cui farebbe sicura fede lo strato di ceneri e carboni. A ciò si aggiunga, che le ossa non si trovano contigue, come appartenenti a corpi interi inumati, ma, pur giacendo in un medesimo strato, frammentarie e sparse di qua e di là: qua un osso della mano, là un osso del piede, qua una tibia, là il femore, qua il cranio. Inoltre, i capi articolari sono generalmente ricoperti di crosta calcarea, di ceneri e pezzi di carbone, come già dall'origine staccati dalla loro connessione anatomica e gettati nell'immondizia di cucina: similmente a quanto si è riscontrato per le ossa scavate nelle caverne dei Balzi Rossi in Liguria. Ciò potrebbe far pensare al supposto rito di scarnitura nell'inumazione, se non fosse palese la mancanza assoluta di ogni segno di vera inumazione e se non si trovassero anche ossa spezzate trasversalmente fin dalla loro prima deposizione, come risulta dalla crosta calcarea e dalla pasta cinerea, avvolgenti le superficie di frattura. I diversi cranii da me scavati, sono anche essi completamente ed originariamente fratturati; uno è intero, senza mandibola, ma ancora mezzo avvolto dalla roccia, così che non posso dire se appartenga al tipo Cro-Magnon, come a prima vista sembra. Delle mandibole ed altre ossa scavate alcune appartengono a bambini, altre sono di adolescenti, altre infine di persone adulte e forti. La giacitura e lo stato delle ossa, l'assenza di ogni segno di rito d'inumazione, la mancanza assoluta d'avanzi di animali potrebbe indurre a credere, che esse rappresentino tracce di cannibalismo: ma ciò potrà essere deciso da future, più complete ricerche.

Un altro lato misterioso della caverna del Cervaro è la mancanza quasi totale di chiare armi neolitiche. In tutto il mio scavo non ho trovato che un piccolo ciottolo di arenaria levigata, che possa ricordare un'ascia neolitica. Invece nello stesso strato di ceneri, cocci ed ossa, si trovano rozzi cunei *calcarei* appuntiti, di quel tipo tra il *chelléen* ed il *moustérien*, che si è riscontrato in altre caverne d'Italia e che appunto perciò è ancor dubbio, se sia archeolitico o neolitico. Del resto non selci (che pure abbondano nei monti di Lagonegro, a pochi chilometri di distanza), non pietre verdi, non conchiglie, nè altri ornamenti od utensili di cucina od armi. Ciò corrisponderebbe a tale stato di rozzezza e di miseria da giustificare l'ipotesi del cannibalismo. Ma contro di ciò sta il fatto, che non lontano da questa ca-

verna, e propriamente nel vallone Vurieddu, a circa due chilometri di distanza da Lagonegro, venti anni fa fu scoperta e distrutta con le mine, pei lavori ferroviarii, un'altra assai più interessante caverna, in cui si rinvennero vasi, oggetti di osso e bellissime, stupende armi di pietre verdi, di cui mi è occorso vedere alcune, ancora conservate per ignara curiosità in qualche casa di Lagonegro.

Anche dunque questa caverna del Gauro, come tante altre d'Italia, presenta lati oscuri, degni di essere rischiarati dai competenti in materia. Ed io ho scritto questa Nota, appunto per incitare i paletnologi ed archeologi a venire ad esplorare questa ed altre ancora ignote sedi preistoriche delle estreme, più alte ed inesplorate montagne lucane.

Matematica. — *Sul calcolo del nucleo dell'equazione risolvente per una data equazione integrale.* Nota del dott. Evans, presentata dal Socio V. Volterra.

Considereremo, in questa Nota, l'equazione integrale

$$\text{(A)} \qquad u(x) = \varphi(x) + \int_a^x \mathrm{K}(x, \xi)\, u(\xi)\, d\xi ,$$

e supporremo che la funzione conosciuta, $\varphi(x)$, sia continua in un certo intervallo $a \leqq x \leqq b$, e il nucleo, $\mathrm{K}(x, y)$, sia continuo nel triangolo corrispondente $a \leqq x \leqq y \leqq b$. Inoltre supporremo che anche le derivate, di queste funzioni, quando compariranno, sieno continue nei rispettivi campi.

Noi chiameremo il nucleo dell'aquazione risolvente dell'equazione (A), come si fa qualche volta per brevità, la « funzione associata » al dato nucleo.

§ 1. — Un teorema sulla combinazione di nuclei.

1. Consideriamo l'espressione

$$(1) \qquad \int_y^x \left(\int_\xi^x \mathrm{K}_1(x, \xi')\, \mathrm{K}_2(\xi', \xi)\, d\xi' \right) \left(\int_y^\xi k_1(\xi, \xi')\, k_2(\xi', y)\, d\xi' \right) d\xi$$

dove le quattro funzioni $\mathrm{K}_1(x, y)$, $\mathrm{K}_2(x, y)$, $k_1(x, y)$, $k_2(x, y)$ sieno permutabili [1] fra loro. Facendo uso della notazione del prof. Volterra possiamo scriverla come il prodotto simbolico delle quattro funzioni:

$$\left(\mathrm{K}_1(x, y)\, \mathrm{K}_2(x, y)\right) \left(k_1(x, y)\, k_2(x, y)\right)$$

[1] V. Volterra, R. Accademia dei Lincei, Vol. XIX, fasc. 4°, 1° semestre, febbraio 1910.

il quale godrà della proprietà associativa, e in causa della supposta permutabilità delle quattro funzioni fra loro, anche della proprietà commutativa. Quindi possiamo scriverlo mediante il prodotto:

$$K_1(x,y) \{ k_1(x,y) \left(K_2(x,y) \, k_2(x,y) \right) \}$$

ossia mediante l'espressione

$$(2) \qquad \int_y^x d\xi \, K_1(x,\xi) \int_y^\xi d\xi' k(\xi,\xi') \int_y^\xi K_2(\xi',\xi'') \, k_2(\xi'',y) \, d\xi'',$$

la quale è dunque eguale all'espressione (1), e ottenuta da essa mediante un cambiamento nell'ordine di integrazione.

2. Supponiamo che le funzioni $k_1(x,y)$, $k_2(x,y)$ sieno rispettivamente le funzioni associate alle funzioni $K_1(x,y) \, K_2(x,y)$, cioè che si abbiano le equazioni:

$$(B) \qquad K_i(x,y) + k_i(x,y) = \int_y^x K_i(x,\xi) \, k_i(\xi,y) \, d\xi = \\ = \int_y^x k_i(x,\xi) \, K_i(\xi,y) \, d\xi, \qquad i = 1, 2.$$

Allora se le due funzioni $K_1(x,y)$, $K_2(x,y)$ sono permutabili, saranno tutte e quattro le funzioni, $K_1(x,y)$, $K_2(x,y)$, $k_1(x,y)$, $k_2(x,y)$ permutabili fra loro, come si vede facilmente.

Per mezzo dell'equazioni (B) possiamo scrivere l'espressione (2) nella forma:

$$(3) \qquad \int_y^x d\xi \, K_1(x,\xi) \int_y^\xi k_1(\xi,\xi') \, K_2(\xi',y) \, d\xi' + \\ + \int_y^x d\xi \, K_1(x,y) \int_y^\xi k_1(\xi,\xi') \, k_2(\xi' y) \, d\xi'$$

la quale, in causa della proprietà della permutabilità, è identica alla seguente:

$$(4) \qquad \int_y^x d\xi \, K_2(x,\xi) \int_y^\xi K_1(\xi,\xi') \, k_1(\xi' y) \, d\xi' + \\ + \int_y^x d\xi \, k_1(x,\xi) \int_y^\xi K_1(\xi,\xi') \, k_2(\xi' y) \, d\xi'.$$

3. Supponendo che si abbia

$$K_1(x,y) = -K_2(x,y) = K(x,y),$$

la condizione della permutabilità sarà soddisfatta, il secondo integrale della (4) diverrà

$$-\int_y^x d\xi\, k_1(x,\xi) \int_y^\xi K_2(\xi,\xi')\, k_2(\xi' y)\, d\xi',$$

e quindi, facendo uso dell'equazioni (B) e semplificando, potremo scrivere la (4) nella forma

$$(5) \qquad -\int_y^x K(x,\xi)\, K(\xi,y)\, d\xi - \int_y^x k_1(x,\xi)\, k_2(\xi,y)\, d\xi$$

e ritornando all'espressione (1), si avrà l'equazione

$$(6) \qquad \int_y^x K(x,\xi)\, K(\xi,y)\, d\xi + \int_y^x k_1(x,\xi)\, k_2(\xi,y)\, d\xi =$$

$$= \int_y^x \left(\int_\xi^x K(x,\xi')\, K(\xi',\xi)\, d\xi' \right) \left(\int_y^\xi k_1(\xi,\xi')\, k_2(\xi' y)\, d\xi \right) d\xi,$$

la quale non è altro che un'equazione del tipo (B).

Quindi si ha il teorema:

Teorema: *Se* $k_1(x,y)$ *è la funzione associata alla funzione* $K(x,y)$, *e* $k_2(x,y)$ *quella associata alla funzione* $-K(x,y)$, *ne segue che*

$$\int_y^x k_1(x,\xi)\, k_2(\xi,y)\, d\xi$$

è la funzione associata a

$$\int_y^x K(x,\xi)\, K(\xi,y)\, d\xi.$$

Nella stessa maniera si avrà il teorema:

Teorema: *Se* $k_i(x,y)$ *è la funzione associata alla funzione* $\omega^i K(x,y)$ *per* $i=1,2,\dots,n$, *quando* $\omega=\sqrt[n]{1}$, *ne segue che*

$$\int_y^x d\xi\, k_1(x,\xi) \int_y^\xi d\xi' k_2(\xi,\xi') \int_y^{\xi'} d\xi'' \cdots$$

$$\cdots \int_y^{\xi^{(n-3)}} k_{n-1}(\xi^{(n-3)},\xi^{(n-2)})\, k_n(\xi^{(n-2)},y)\, d\xi^{(n-2)}$$

è la funzione associata a

$$\int_y^x d\xi\, K(x,\xi) \int_y^\xi d\xi'\, K(\xi,\xi') \int_y^{\xi'} d\xi'' \cdots$$

$$\cdots \int_y^{\xi^{(n-3)}} K(\xi^{(n-3)},\xi^{(n-2)})\, K(\xi^{(n-2)},y)\, d\xi^{(n-2)}.$$

Il primo di questi integrali può esprimersi mediante il prodotto simbolico $\prod_{i=1}^{n} k_i(x, y)$ e il secondo mediante la potenza simbolica $(\mathrm{K}(x, y))^n$.

§ 2. — Il nucleo è soluzione di un'equazione differenziale lineare, omogena, in una sola variabile.

4. Supponiamo che il nucleo $\mathrm{K}(x, y)$ soddisfaccia ad un'equazione del tipo

$$\sum_{i=0}^{n} f_i(x) \frac{\partial^i}{\partial x^i} \mathrm{K}(x, y) = 0 \tag{1}$$

o del tipo

$$\sum_{i=0}^{m} \varphi_i(y) \frac{\partial^i}{\partial y^i} \mathrm{K}(x, y) = 0 . \tag{2}$$

I due casi sono analoghi. Consideriamo dunque solamente il caso (1).

Dall'equazione (B) si ha l'equazione

$$\frac{\partial^i}{\partial x^i} \mathrm{K}(x, y) + \frac{\partial^i}{\partial x^i} k(x, y) = \\ = \int_y^x \frac{\partial^i \mathrm{K}(x, \xi)}{\partial x^i} k(\xi, y)\, d\xi + \sum_{s=0}^{i-0} \frac{\partial^s}{\partial x^s} (\mathrm{K}_{i-1-s,0}(x, x)\, k(x, y)), \tag{3}$$

dove l'espressione $\mathrm{K}_{i-1-s,0}(x, x)$ s'intende $\left[\frac{\partial^{i-1-s}}{\partial x^{i-1-s}} \mathrm{K}(x, y)\right]_{y=x}$. Per conseguenza se faremo sui due membri dell'equazione (A) l'operazione

$$\sum_{i=0}^{n} f_i(x) \frac{\partial^i}{\partial x^i} \tag{4}$$

troveremo che anche la $k(x, y)$ soddisferà ad un'equazione dello stesso tipo (4). I coefficienti si calcoleranno per mezzo delle funzioni $f_i(x)$, alla funzione $\mathrm{K}(x, y)$, e alle sue derivate. E dall'equazioni (5) si calcoleranno i valori, per $y = x$, della $k(x, y)$ e delle sue prime $n-1$ derivate rispetto al primo argomento.

§ 3. — Il caso del cappio chiuso.

5. Si ottiene una grande semplificazione nel caso del cappio chiuso, cioè nel caso in cui il nucleo è funzione della sola differenza delle variabili. In questo caso, anche il nucleo dell'equazione risolvente è funzione della

sola differenza delle variabili. Infatti, partendo dalle formule:

$$-k(x,y)=\sum_{i=1}^{\infty} K_i(x,y),$$

$$\begin{cases} K_i(x,y)=K(x,y) & \text{per } i=1, \\ K_i(x,y)=\int_y^x K_{i-1}(x,\xi)\,K(\xi,y)\,d\xi, & \text{per } i>1, \end{cases}$$

si vede subito che in questo caso la funzione associata è invariante per una trasformazione $x'=x+T$, $y'=y+T$, con T qualsiasi.

Per conseguenza, ponendo $a=0$ per semplicità, possiamo scrivere le equazioni:

$$u(x)=\varphi(x)+\int_0^x K(x-\xi)\,u(\xi)\,d\xi \tag{1}$$

$$K(x-y)+k(x-y)=\int_y^x K(x-\xi)\,k(\xi-y)\,d\xi \tag{2}$$

$$u(x)=\varphi(x)-\int_0^x k(x-\xi)\,\varphi(\xi)\,d\xi\,. \tag{3}$$

Ponendo $y=0$ nell'equazione (2) si ha

$$K(x)+k(x)=\int_0^x K(x-\xi)\,k(\xi)\,d\xi\,. \tag{4}$$

Quindi $k(x)$ *è una soluzione dell'equazione* (1), *la quale si ottiene mettendo* $\varphi(x)=-K(x)$.

6. Supponiamo che il nucleo, considerato come funzione di una sola variabile, sia soluzione di un'equazione differenziale, lineare, ordinaria, della quale i coefficienti sono delle costanti qualsiasi. Cioè supponiamo che si abbia

$$\sum_{i=0}^{n} a_i \frac{d^i K(x)}{dx^i}=0\,. \tag{5}$$

Per mezzo della differenziazione, l'equazione (4) ci dimostra che le prime n derivate della $k(x)$ esistono e che anche la $k(x)$ è soluzione di un'equazione differenziale del tipo (5), però con altri coefficienti. Abbiamo, infatti, l'equazione

$$\sum_{i=0}^{n} (a_i-b_i)\frac{d^i k(x)}{dx^i}=0 \tag{6}$$

dove le b_i si danno per mezzo delle formule:

$$\begin{cases} b_i=\sum_{h=0}^{n-1-i} a_{i+1+h}\,K^{(h)}(0)\,, & i=0\,,1\,,\dots\,,n-1, \\ b_n=0\,, & i=n\,. \end{cases} \tag{6'}$$

e le condizioni nel punto $x=0$ si scrivono come segue:

$$(6'')\quad \begin{cases} k^{(i)}(0) = -K^{(i)}(0) + \sum_{h=0}^{i=0} K^{(h)}(0)\, k^{(i-1-h)}(0)\,, & i=1,2,\dots,n-1, \\ k(0) = -K(0)\,, & i=0. \end{cases}$$

Qui con $K^i(\alpha)$ e $k^{(i)}(\alpha)$ intendiamo $\left[\frac{d^i}{dx^i}K(x)\right]_{x=\alpha}$ e $\left[\frac{d^i}{dx^i}k(x)\right]_{x=\alpha}$ rispettivamente. In virtù della (6) vediamo così che la ricerca del nucleo risolvente $k(x)$ è ricondotta alla risoluzione di un'equazione algebrica di grado n.

7. Come esempio prendiamo

$$(7)\qquad K(x) = A\cos x + B \operatorname{sen} x\,.$$

L'equazione differenziale (5) diviene

$$\frac{d^2 K(x)}{dx^2} + K(x) = 0$$

e per trovare la $k(x)$ si ha l'equazione

$$\frac{d^2 k(x)}{dx^2} - A\frac{dk(x)}{dx} + (1-B)\,k(x) = 0$$

colle condizioni iniziali

$$k(0) = -A$$
$$k'(0) = -B - A^2.$$

Quindi

$$(8)\qquad k(x) = \left(-\frac{A^2+B}{C} - \frac{A}{2}\right) e^{\frac{x}{2}(-A+C)} + \left(\frac{A^2+B}{C} - \frac{A}{2}\right) e^{\frac{x}{2}(-A-C)}$$

dove con C si denota il radicale $\sqrt{A^2+4B-4}$.

Se $K(x) = -\operatorname{sen} x$, abbiamo $A=0$, $B=-1$, $C=2\sqrt{2}\,i$, e perciò

$$k(x) = \frac{\sqrt{2}}{4i}e^{\sqrt{2}ix} - \frac{\sqrt{2}}{4i}e^{-\sqrt{2}ix}$$

ossia

$$k(x) = \frac{\sqrt{2}}{2}\operatorname{sen} x\,.$$

Se $K(x) = +\operatorname{sen} x$, abbiamo $A=0$, $B=+1$; e per conseguenza abbiamo l'equazione differenziale $\frac{d^2 k(x)}{dx^2} = 0$, con le condizioni iniziali $k(0) = 0$, $k'(0) = 1$. Quindi

$$k(x) = x\,.$$

Se $K(x-y)=\int_y^x \operatorname{sen}(x-\xi)\operatorname{sen}(\xi-y)\,d\xi$, cioè se $K(x-y)=$ $=\frac{1}{2}[\operatorname{sen}(x-y)-(x-y)\cos(x-y)]$, abbiamo (vedi § 1)

$$k(x-y)=\frac{\sqrt{2}}{2}\int_y^x (x-\xi)\operatorname{sen}\left\{\sqrt{2}\,(\xi-y)\right\}d\xi\,,$$

cioè

$$k(x-y)=\frac{1}{2}\left(x-y-\frac{\sqrt{2}}{2}\operatorname{sen}\left\{\sqrt{2}\,(x-y)\right\}\right).$$

8. Come secondo esempio prendiamo

$$K_0(x)=\alpha$$

dove α è costante. Si trova

$$k_0(x)=-\alpha e^{\alpha x}.$$

Quindi se

$$K(x-y)=\int_y^x d\xi a\int_y^{\xi} d\xi' a\int_y^{\xi'}\cdots\int_y^{\xi^{(n-3)}} a^2\,d\xi^{(n-2)} \tag{9}$$

$$=\frac{a^n}{(n-1)!}(x-y)^{n-1}$$

si avrà (vedi § 1)

$$k(x-y)=(-a)^n\,\omega^{\frac{n(n+1)}{2}}\int_y^x d\xi\, e^{\omega a(x-\xi)}\int_y^{\xi} d\xi' e^{\omega^2 a(\xi-\xi')}\int_y^{\xi'}\cdots$$

$$\cdots\int_y^{\xi^{(n-3)}} e^{\omega^{n-1}a(\xi^{(n-3)}-\xi^{(n-2)})}e^{\omega^n a(\xi^{(n-2)}-y)}\,d\xi^{n-2};$$

ossia

$$k(x)=-a^n\int_0^x d\xi\, e^{\omega a(x-\xi)}\int_0^{\xi} d\xi' e^{\omega^2 a(\xi-\xi')}\int_0^{\xi'}\cdots \tag{10}$$

$$\cdots\int_0^{\xi^{(n-3)}} e^{\omega^{n-1}a(\xi^{(n-3)}-\xi^{(n-2)})}\,e^{\omega^n a\xi^{(n-2)}}\,d\xi^{(n-2)}.$$

Per $n=2$ si ha

$$K(x)=\quad a^2(x-y)$$

$$k(x)=-\frac{a}{2}(e^{ax}-e^{-ax}).$$

Per $n=3$ si ha

$$K(x)=\quad\frac{a^3}{2!}(x-y)^2$$

$$k(x)=-\frac{a}{3}\left[e^{ax}-e^{-\frac{a}{2}x}\cos\frac{\sqrt{3}}{2}ax-\sqrt{3}\,e^{-\frac{a}{2}x}\operatorname{sen}\frac{\sqrt{3}}{2}ax\right].$$

Per n qualsiasi le quadrature della (10) si calcolano facilmente, e così si ha:

$$(11)\qquad k(x) = -\frac{a}{n}\left(e^{ax} + \omega e^{\omega ax} + \omega^2 e^{\omega^2 ax} + \cdots + \omega^{n-1} e^{\omega^{n-1} ax}\right).$$

Questo risultato si può ottenere per mezzo del metodo del § 6. Siccome l'equazione (5) in questo caso è $d^n\,\mathrm{K}(x)/dx^n = 0$, la (6) diviene

$$d^n(x)/dx^n = k(x)$$

e le (6″) divengono

$$k(0) = k'(0) = \cdots = k^{(n-2)}(0) = 0, \text{ e } k^{(n-1)}(0) = -a^n.$$

Matematica. — *Sulle funzioni permutabili di seconda specie.* Nota II di Luigi Sinigallia, presentata dal Corrisp. G. Lauricella.

1. In una Nota precedente [1] ho mostrato come possono trovarsi tutte le funzioni permutabili con una funzione data, quando questa funzione è la somma di un numero finito di prodotti di una funzione della sola x per un'altra funzione della sola y, e quando è diverso da zero un certo determinante. Mi propongo ora di far vedere come possa risolversi lo stesso problema nel caso in cui l'ultima delle dette condizioni non è soddisfatta.

Sia dunque la funzione data $\mathrm{F}(x, y)$ espressa mediante il corrispondente sistema ortogonale completo $\varphi_r(x)$, $\psi_r(y)$; di guisa che

$$(1)\qquad \mathrm{F}(x, y) = \sum_{r=1}^{n} \frac{\varphi_r(x)\,\psi_r(y)}{\lambda_r}.$$

Poniamo

$$\mathrm{A}_{i,h} = \int_a^b \varphi_i(s)\,\psi_h(s)\,ds$$

e supponiamo che sia

$$\mathrm{D} = \begin{vmatrix} \mathrm{A}_{11} & \dots & \mathrm{A}_{1n} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \mathrm{A}_{n1} & \dots & \mathrm{A}_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

[1] Sinigallia, *Sulle funzioni permutabili di seconda specie*, Rendiconti dell'Accademia dei Lincei, serie 5ª, vol XX (1° sem., 1911).

senza che siano contemporaneamente nulle tutte le $A_{i,h}$ con $i \neq h$. Tale caso si presenta per esempio quando essendo $n = 2$,

$$\int_a^b \varphi_1^2(s)\, ds = \int_a^b \varphi_2^2(s)\, ds = \int_a^b \psi_1^2(s)\, ds = 1$$

$$\int_a^b \varphi_1(s)\, \varphi_2(s)\, ds = 0\,,$$

ed $A_{11}^2 + A_{21}^2$ essendo diverso da zero e da 1, si ha

$$\psi_2(x) = \mu \left\{ A_{11}\, \varphi_1(x) + A_{21}\, \varphi_2(x) - (A_{11}^2 + A_{21}^2)\, \psi_1(x) \right\}$$

ove

$$\frac{1}{\mu^2} = (A_{11}^2 + A_{21}^2)(1 - A_{11}^2 - A_{21}^2):$$

perchè allora

$$\int_a^b \psi_2^2(s)\, ds = 1 \quad ; \quad \int_a^b \psi_1(s)\, \psi_2(s)\, ds = 0$$

$$A_{12} = \mu(1 - A_{11}^2 - A_{21}^2)\, A_{11} \quad ; \quad A_{22} = \mu(1 - A_{11}^2 - A_{21}^2)\, A_{21}$$

e quindi $D = 0$.

Ora se $q (< n)$ è la caratteristica del determinante D, esisterà in D almeno un determinante di ordine q, e che potremo supporre contenuto nelle prime q colonne, il quale sarà diverso da zero. Avremo cioè

$$D_q \equiv \begin{vmatrix} A_{i_1 1} & \dots & A_{i_1 q} \\ \cdot & \cdot\;\cdot\;\cdot & \cdot \\ A_{i_q 1} & \dots & A_{i_q q} \end{vmatrix} \neq 0$$

e quindi

$$A_{i,q+h} = \sum_{r=1}^{q} \mu_{h,r}\, A_{i,r} \qquad (i = 1\,, \dots n\;;\; h = 1\,, \dots n - q)\,. \tag{2}$$

Posto ciò se

$$\int_a^b F(x\,, s)\, K(s\,, y)\, ds = \int_a^b K(x\,, s)\, F(s\,, y)\, ds = g(x\,, y) \tag{3}$$

si avrà ancora

$$g(x\,, y) = \sum_{i,h=1}^{n} a_{i,h}\, \varphi_i(x)\, \psi_h(y)\,,$$

ove le $a_{i,h}$ sono costanti che devono soddisfare le n^2 relazioni

$$\lambda_i \sum_{r=1}^{n} A_{h,r}\, a_{i,r} - \lambda_h \sum_{r=1}^{n} A_{r,i}\, a_{r,h} = 0 \qquad (i\,, h = 1\,, \dots n)\,.$$

Perciò se poniamo

$$p_{i,h}=\begin{cases}\dfrac{1}{\lambda_i} & \text{se } i=h\\ 0 & \text{se } i\neq h\end{cases}\quad;\quad B_{i,h,s}=\sum_{r\neq i,h}\frac{1}{\lambda_{r_1}\dots\lambda_{r_s}}\begin{vmatrix}A_{hi} & A_{hr_1} & \dots & A_{hr_s}\\ A_{r_1 i} & A_{r_1 r_1} & \dots & A_{r_1 r_s}\\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot\\ A_{r_s i} & A_{r_s r_1} & \dots & A_{r_s r_s}\end{vmatrix}$$

ove il sommatorio $\sum\limits_{r\neq i,h}$ va esteso a tutte le $\binom{n-2}{s}$ combinazioni della classe s degli indici $1, 2, \dots i-1, i+1, \dots h-1, h+1, \dots n$, avremo [1]

$$a_{i,h}=p_{i,h}\,c_0+\frac{1}{\lambda_i\lambda_h}\sum_{s=0}^{q-1}B_{i,h,s}\,c_{s+1}\qquad (i, h=1, \dots n) \tag{4}$$

essendo le $c_0\, c_1 \dots c_q$ delle costanti arbitrarie.

2. Notiamo subito che preso un sistema di valori delle $a_{i,h}$ che soddisfanno alle (4), se $K_0(x, y)$ è una soluzione particolare della (3) e se

$$\begin{aligned}\Phi(x, y)=\alpha(x, y)-\sum_{r=1}^{n}\varphi_r(y)\int_a^b\alpha(x, t)\,\varphi_r(t)\,dt\,-\\ -\sum_{r=1}^{n}\psi_r(x)\int_a^b\psi_r(s)\,\alpha(s, y)\,ds\,+\\ +\sum_{i,h=1}^{n}\varphi_i(y)\,\psi_h(x)\int_a^b\psi_h(s)\,ds\int_a^b\alpha(s, t)\,\varphi_i(t)\,dt\,,\end{aligned}$$

ove la $\alpha(x, y)$ è una funzione arbitraria integrabile nel campo (a, b), la soluzione generale della (3) sarà $K_0(x, y)+\Phi(x, y)$.

Ancora se

$$h(x, y)=\sum_{i,h=1}^{n}a'_{i,h}\,\varphi_i(x)\,\psi_h(y)$$

ove

$$a'_{i,h}=\frac{1}{\lambda_i\lambda_h}\sum_{s=0}^{q-1}B_{i,h,s}\,c_{s+1}\,, \tag{5}$$

e se $H(x, y)$, $G(x, y)$ sono rispettivamente due soluzioni particolari delle equazioni

$$\int_a^b F(x, s)\,H(s, y)\,ds=\int_a^b H(x, s)\,F(s, y)\,ds=h(x, y) \tag{6}$$

$$\int_a^b F(x, s)\,G(s, y)\,ds=\int_a^b G(x, s)\,H(s, y)\,ds=F(x, y) \tag{7}$$

[1] V. formola a pag. 568, loc. cit.

per le formule precedenti $c_0\, G(x\,,y) + H(x\,,y)$ sarà una soluzione particolare della (3) e quindi la soluzione generale della (3) stessa sarà

$$K(x\,,y) = c_0\, G(x\,,y) + H(x\,,y) + \Phi(x\,,y)\,.$$

Perciò il nostro problema è così ridotto alla ricerca delle soluzioni particolari $H(x\,,y)$, $G(x\,,y)$.

3. A tale scopo preso un sistema di valori $a'_{i,h}$ che soddisfanno alle (5) cerchiamo di determinare le costanti $b_{i,h}$ in modo che la funzione

$$H(x\,,y) = \sum_{i,h=1}^{n} b_{i,h}\, \varphi_i(x)\, \psi_h(y)$$

soddisfi all'equazione

$$\int_a^b F(x\,,s)\, H(s\,,y)\, ds = h(x\,,y)\,.$$

Perciò dovrà aversi

$$\sum_{r=1}^{n} A_{r,i}\, b_{r,h} = \lambda_i\, a'_{i,h} \qquad (i = 1\,,\dots n)\,. \tag{8}$$

È facile convincersi della compatibilità delle equazioni (8): infatti dalle (8) per le (2) si ha

$$\lambda_{q+i}\, a'_{q+i,h} = \sum_{r=1}^{q} \mu_{i,r} \sum_{s=1}^{n} A_{s,r}\, b_{s,h}$$

ossia

$$\lambda_{q+i}\, a'_{q+i,h} = \sum_{r=1}^{q} \mu_{i,r}\, \lambda_r\, a'_{r,h} \qquad (i = 1\,,\dots n-q\;,\; h = 1\,,\dots n) \tag{9}$$

e poichè per le (2)

$$B_{q+i,h,s} = \sum_{r=1}^{q} \mu_{i,r}\, B_{r,h,s}$$

le espressioni $\dfrac{1}{\lambda_i\,\lambda_h} B_{i,h,s}$ e quindi anche le $a'_{i,h}$ soddisfanno alle (9). Dalle equazioni

$$A_{i_1 h}\, b_{i_1 k} + \cdots + A_{i_q h}\, b_{i_q k} = \lambda_h\, a_{hk} - \sum_{j \neq i_1 \cdots i_q} A_{jh}\, b_{jk}$$

$$(h = 1\,,\dots q\;;\; k = 1\,,\dots n)$$

se $P_{i_r h}$ è il complemento algebrico di $A_{i_r h}$ nel determinante D_q, deduciamo perciò

$$b_{i_r k} = \frac{1}{D_q} \sum_{s=1}^{q} P_{i_r s} \left(\lambda_s\, a_{s,k} - \sum_{j \neq i_1 \cdots i_q} A_{j,s}\, b_{jk} \right) \tag{10}$$

$$(r = 1\,,\dots q\;;\; k = 1\,,\dots n)\,.$$

Questi valori delle $b_{i_r k}$ $(r=1,\dots q\ ;\ k=1,\dots n)$ soddisferanno alle (8) qualunque sia il sistema di valori delle $b_{j,k}$ $(j \neq i_1 \dots i_q\ ,\ k=1,\dots n)$.

Tra tutti questi sistemi di valori delle $b_{i,h}$ cerchiamo di determinare quelli pei quali la $H(x,y)$ è permutabile colla $F(x,y)$: dovrà allora aversi

$$\int_a^b H(x,s)\,F(s,y)\,ds = h(x,y)$$

e quindi

$$\sum_{\tau=1}^{n} A_{h,\tau}\, b_{i,\tau} = \lambda_h\, a'_{i,h} \qquad (i\,,h=1\,,\dots n). \tag{11}$$

In modo analogo a quello precedentemente può dimostrarsi la compatibilità delle equazioni (11). Perciò affinchè la nostra funzione $H(x,y)$ soddisfi alla (6) bisogna che le $b_{j,k}$ $(j \neq i_1 \dots i_q\ ;\ k=1,\dots n)$ che figurano come arbitrarie nelle (10) soddisfino alle equazioni

$$A_{i_r 1}\, b_{j1} + \cdots + A_{i_r q}\, b_{jq} = \lambda_{i_r}\, a'_{ji_r} - \sum_{\tau=1}^{n-q} A_{i_r q+\tau}\, b_{j,q+\tau}$$
$$(r=1\,,\dots q)$$

e quindi per le (2)

$$b_{j,k} = \frac{1}{D_q}\sum_{s=1}^{q} P_{i_s k}\,\lambda_{i_s}\, a'_{j i_s} - \sum_{\tau=1}^{n-p} \mu_{\tau,k}\, b_{j,q+\tau} \tag{12}$$
$$(j \neq i_1 \dots i_q\ ;\ k=1\dots q).$$

È facile ora verificare che prendendo ad arbitrio le $b_{j,q+\tau}$ $(j \neq i_1 \dots i_q\,,$ $\tau=1\,,\dots n-q)$ e calcolando le altre $b_{i,h}$ colle (10), (12) tutte le (11) saranno soddisfatte. Perciò la funzione $H(x,y)$ soddisferà alla (16) quando si prenda

$$(13)\quad \left\{\begin{array}{l}
b_{i_r k} = \dfrac{1}{D_q}\displaystyle\sum_{s=1}^{q} P_{i_r s}\,\lambda_s\, a'_{sk} - \dfrac{1}{D_q^2}\sum_{i=1}^{q} P_{i_r s} \sum_{j\neq i_1\cdots i_q} A_{js} \sum_{\sigma=1}^{q} P_{i_\sigma k}\,\lambda_{i_\sigma}\, a'_{ji_\sigma} \\
\qquad (r\,,k=1\,,\dots q) \\
b_{i_r q+h} = \dfrac{1}{D_q}\displaystyle\sum_{s=1}^{q} P_{i_r s}\lambda_s\, a'_{s,q+h} \qquad (r=1\,,\dots q\ ;\ h=1\,,\dots n-q) \\
b_{j,k} = \dfrac{1}{D_q}\displaystyle\sum_{s=1}^{q} P_{i_s k}\,\lambda_{i_s}\, a'_{ji_s} \qquad (j \neq i_1 \dots i_q\ ;\ k=1\dots q) \\
b_{j,q+h} = 0 \qquad (j \neq i_1 \dots i_q\ ;\ h=1\,,\dots n-q)
\end{array}\right.$$

4. Passiamo ora a trovare una soluzione particolare della (7): soluzione che non potrà, nel caso che consideriamo, avere la forma della $H(x, y)$ ora determinata. Però raggiungeremo facilmente il nostro scopo osservando che la funzione più generale che soddisfa all'equazione

$$\int_a^b F(x, s) G_1(s, y) ds = F(x, y)$$

è data da

$$G_1(x, y) = \sum_{i=1}^{n} \psi_i(x) \psi_i(y) + \omega(x, y) - \sum_{i=1}^{n} \psi_i(x) \int_a^b \psi_i(s) \omega(s, y) ds,$$

mentre la soluzione generale dell'equazione

$$\int_a^b G_2(x, s) F(s, y) ds = F(x, y)$$

è

$$G_2(x, y) = \sum_{i=1}^{n} \varphi_i(x) \varphi_i(y) + \theta(x, y) - \sum_{i=1}^{n} \varphi_i(y) \int_a^b \theta(x, t) \varphi_i(t) dt$$

ove le $\omega(x, y)$, $\theta(x, y)$ sono due funzioni arbitrarie integrabili nel campo (a, b).

Si vede subito che prendendo

$$\omega(x, y) = \sum_{i=1}^{n} \varphi_i(x) \varphi_i(y) \quad ; \quad \theta(x, y) = \sum_{i=1}^{n} \psi_i(x) \psi_i(y)$$

si ha $G_1(x, y) = G_2(x, y)$ e quindi

$$G(x, y) = \sum_{i=1}^{n} \{ \varphi_i(x) \varphi_i(y) + \psi_i(x) \psi_i(y) \} - \sum_{i,h=1}^{n} A_{i,h} \varphi_i(y) \psi_h(x)$$

è una soluzione della (7).

Determinate così le $H(x, y)$, $G(x, y)$ il problema proposto rimane completamente risoluto.

Matematica. — *Sulle condizioni sufficienti per il minimo nel calcolo delle variazioni. (Gli integrali sotto forma non parametrica).* Nota II di Eugenio Elia Levi, presentata dal Socio L. Bianchi.

4. Nel teorema dimostrato nella Nota precedente [1] si impose all'inclinazione delle curve variate $\mathfrak{C}$ di soddisfare ad una disuguaglianza della forma $|y'-\overset{\circ}{y}'|\leq r'$. Ciò è naturale: perchè è ben noto per un'osservazione del Bolza che solo in questa ipotesi è possibile, per il problema in forma non parametrica, ridurre le condizioni di minimo a condizioni relative al solo estremale $\overset{\circ}{\mathfrak{C}}$, quali sono quelle del teorema del n. 2. Quando si voglia trattare il problema senza imporre una limitazione di tale tipo, generalmente si enuncia che condizione sufficiente per il minimo è che, oltre alle solite condizioni di Legendre e di Jacobi, esista un campo attorno all'estremale $\overset{\circ}{\mathfrak{C}}$ tale che, detta $\pi(xy)$ l'inclinazione [2] del campo nel punto (xy), sia $\mathcal{E}(xy\,;\pi(xy)y')>0$ per $|y'-\pi(xy)|\neq 0$. Volendo noi escludere dai nostri ragionamenti il concetto di campo non potremo naturalmente dimostrare un tale enunciato, nel quale entra esplicitamente questo concetto medesimo. Dimostreremo invece il teorema seguente:

Se $\overset{\circ}{\mathfrak{C}}$ è tale che, indicando con r_1 un numero convenientemente piccolo, si abbia che:

1° (2) $\quad R>0$,
2° $(3)^{bis}$ $\quad \mathcal{E}(xy\,;\overset{\circ}{y}'y')>0$ *per* $|y-\overset{\circ}{y}(x)|\leq r_1 \qquad y'\neq\overset{\circ}{y}'$,
3° *il punto x_1' coniugato di x_1 su $\overset{\circ}{\mathfrak{C}}$ segue x_2,*

si può trovare un $r\leq r_1$ tale che $\overset{\circ}{\mathfrak{C}}$ dia ad I *il valore minimo rispetto alle curve $\mathfrak{C}$ per cui è $|y(x)-\overset{\circ}{y}(x)|<r$ e che congiungono P_1 e P_2.*

Prima di dimostrare questo teorema, confrontiamolo coll'ordinario teorema sopra rammentato. Intanto esso non è punto equivalente a questo, perchè per quanto, fissato un campo ed un numero σ convenientemente piccolo, sia sempre possibile prendere un intorno tanto piccolo di $\overset{\circ}{\mathfrak{C}}$ che in esso sia $|\pi(xy)-\overset{\circ}{y}'(x)|<\sigma$, tuttavia quando y' varia da $-\infty$ a $+\infty$ non si può dalla condizione $\mathcal{E}(xy\,;\overset{\circ}{y}'y')>0$ dedurre la $\mathcal{E}(xy\,;\pi(xy)\,y')>0$, nè

[1] Questi Rendiconti, pag. 425. Nella presente Nota per maggiore comodità la numerazione dei § e delle formule continua quella della Nota precedente.

[2] Cioè, se $y=Y(x)$ è l'equazione dell'estremale del campo che passa per il punto xy, si ponga $\pi(xy)=Y'(x)$: i tedeschi chiamano tale funzione Gefällsfunktion.

viceversa. Esso esprime quindi una nuova condizione sufficiente per il minimo: ed anzi a me pare che il *nuovo criterio* che viene pertanto da noi enunciato, presenti qualche vantaggio *pratico*, in quanto per applicarlo non occorre il calcolo della funzione $\pi(xy)$ per i punti che non appartengano all'estremale che si studia [1].

Non mancheremo di notare del resto che evidentemente *sia il criterio ordinario, che questo nostro sono certo soddisfatti se il problema è regolare, e cioè se è $f''_{y'^2}(xyy') > 0$ qualunque sia y'.*

5. Per dimostrare questo nuovo teorema non si può senz'altro seguire il ragionamento che usammo nel n. 3. Perchè è vero che le condizioni (2) $(3)^{bis}$ si possono ancora scrivere dicendo che è soddisfatta la (13) qualunque sia y': ma ciò non basta, perchè il numero $M_{\rho'}$ che compare in (23) nel formare la limitazione per λ_4, può crescere oltre ogni limite col crescere di ρ': e con esso crescerà H.

Per superare tale difficoltà fissiamo un numero r' arbitrario; e presa una qualunque curva $\mathfrak{C}$ chiamiamo χ l'insieme di punti di $(x_1 x_2)$ in cui è $|\eta'| < r'$, χ_1 l'insieme complementare in cui $|\eta'| \geq r'$. È noto che potremo parlare — almeno quando gli integrali si prendano nel senso di Lebesgue — di integrali estesi ai campi χ e χ_1.

Riprendiamo, ciò posto, la formula (8) e trasformiamola subito col fare la posizione (16): avremo aggiungendo e togliendo $\frac{1}{2} R\eta'^2$, colla solita trasformazione di Jacobi:

$$\Delta I = \int_{x_1}^{x_2} \left[\mathcal{E}(xy\,;\,\mathring{y}'y') - \frac{1}{2} R(u'^2 p^2 + 2\eta u' p') \right] dx + \\ + \int_{x_1}^{x_2} (\lambda_1 \eta^3 + \lambda_2 \eta^2 \eta')\, dx \,. \tag{26}$$

Spezziamo il primo di questi integrali in due parti, l'uno esteso a χ, e l'altro a χ_1: per quanto riguarda il primo scriveremo procedendo come al n. 3 e mantenendo quelle stesse notazioni,

$$\int_{\chi} \left[\mathcal{E}(xy\,;\,\mathring{y}'y') - \frac{1}{2} R(u'^2 p^2 + 2\eta u' p') \right] dx = \\ = \int_{\chi} \left[\frac{1}{2} R + \lambda_3 \eta + \lambda_4 \eta' \right] u^2 p'^2\, dx + \int_{\chi} (\lambda_3 \eta + \lambda_4 \eta')\, (u'^2 p^2 + 2\eta u' p')\, dx \tag{27}$$

[1] Nel caso degli integrali sotto forma parametrica che studieremo nelle prossime Note troveremo una più perfetta uniformità coi risultati dell'ordinaria teoria.

Per quanto riguarda invece il secondo scriveremo

$$\int_{\chi_1}\left[\mathcal{E}(xy\,;\overset{\circ}{y}'y')-\frac{1}{2}\mathrm{R}(u'^2p^2+2\eta u'p')\right]dx= \tag{28}$$
$$\int_{\chi_1}\frac{\mu}{2}u^2p'^2\,dx+\int_{\chi_1}\left[\mathcal{E}(xy\,;\overset{\circ}{y}'y')-\frac{\mu}{2}u^2p'^2-\frac{1}{2}\mathrm{R}(u'^2p^2+2\eta u'p')\right]dx\,.$$

Od infine se poniamo

$$\begin{array}{llll} A_3=\lambda_3 & A_4=\lambda_4 & \mathrm{E}_1=\frac{1}{2}\mathrm{R}+\lambda_3\eta+\lambda_4\eta' & \text{in } \chi \\ A_3=0 & A_4=0 & \mathrm{E}_1=\frac{\mu}{2} & \text{in } \chi_1 \end{array} \tag{29}$$

potremo, sostituendo (27) (28) in (26), scrivere

$$\Delta\mathrm{I}=\int_{x_1}^{x_2}\mathrm{E}_1u^2p'^2\,dx+$$
$$+\int_{x_1}^{x_2}\left[\lambda_1\eta^3+\lambda_2\eta^2\eta'+(A_3\eta+A_4\eta')(u'^2p^2+2\eta u'p')\right]dx+ \tag{30}$$
$$+\int_{\chi_1}\left[\mathcal{E}(xy\,;\overset{\circ}{y}'y')-\frac{\mu}{2}\eta'^2+\left(\frac{\mu}{2}-\frac{1}{2}\mathrm{R}\right)(u'^2p^2+2\eta u'p')\right]dx\,.$$

Quanto ai primi due integrali si tratteranno come quelli del n. 3. Infatti per (29) si avrà sempre $\mathrm{E}_1>\frac{\mu}{2}$, mentre per il secondo integrale ove, come precedentemente, si supponga $|\eta|\leq r$ varanno ancora limitazioni della forma (21), (22), (23), perchè A_4 è nulla tranne che in χ dove è uguale a λ_4 e dove appunto è $|\eta'|\leq r'$, e $|y'|\leq\varrho_1'+r'$.

Quindi avremo, analogamente a (24):

$$\int_{x_1}^{x_2}\{\mathrm{E}_1u^2p'^2+\lambda_1\eta^3+\lambda_2\eta^2\eta'+(A_3\eta+A_4\eta).(u'^2p^2+2\eta u'p')\}\,dx> \tag{31}$$
$$>\left(\frac{\mu}{2}\,m_1^2-r\mathrm{H}\right)\int_{x_1}^{x_2}p'^2\,dx\,.$$

Per quanto riguarda l'ultimo integrale di (30) osserveremo che per (13)

$$\mathcal{E}(xy\,;\overset{\circ}{y}'y')-\frac{\mu}{2}\eta'^2\geq\frac{\mu}{2}\eta'^2\,;$$

e che, se supponiamo $\mathrm{R}<\mathrm{M}\ (\geq\mu)$, è

$$\left|\left(\frac{\mu}{2}-\frac{1}{2}\mathrm{R}\right)(u'^2p^2+2\eta u'p')\right|=\left|\frac{\mu}{2}-\frac{\mathrm{R}}{2}\right|\,|2p\eta'u'-u'^2p^2|\leq$$
$$\leq\frac{1}{2}(\mathrm{M}-\mu)\frac{r}{m_1}m_3\left(2|\eta'|+\frac{rm_3}{m_1}\right).$$

Onde segue

$$\mathcal{E}(xy\,;\overset{\circ}{y}y') - \frac{\mu}{2}\eta'^2 + \frac{1}{2}(\mu - \mathrm{R})\,(u'^2p^2 + 2\eta u'p') \geq \tag{32}$$

$$\geq \frac{\mu}{2}\eta'^2 - \alpha r\,|\eta'| - \beta r^2$$

dove

$$\alpha = (\mathrm{M} - \mu)\frac{m_3}{m_1} \qquad \beta = \frac{1}{2}(\mathrm{M} - \mu)\frac{m_3^2}{m_1^2}$$

sono due costanti positive. Ma ricordiamo che in χ_1 è $|\eta'| \geq r'$, ne segue che, se

$$r \leq \frac{\mu r'}{\alpha + \sqrt{\alpha^2 + 2\beta\mu}}\,, \tag{33}$$

l'integrando del secondo integrale di (30) è essenzialmente positivo.

Vale quindi ancora una formula analoga a (24)

$$\Delta \mathrm{I} > \left(\frac{\mu}{2}m_1^2 - r\mathrm{H}\right)\int_{x_1}^{x_2} p'^2\,dx \tag{34}$$

e quindi se oltre a (33) è pure $r < \dfrac{m_1^2\mu}{2\mathrm{H}}$ è $\Delta\mathrm{I} \geq 0$ c. v. d.

Osservazione. — Le formule (24) e (34) sono entrambe capaci di dimostrare anche qualcosa di più: e precisamente di dimostrare il teorema di Osgood: invero se per un conveniente valore x è $|\eta(c)| = |y(c) - \overset{\circ}{y}(c)| = \alpha$ avremo

$$\int_{x_1}^{x_2} p'^2(x)\,dx \geq \int_{x_1}^{c} p'^2(x)\,dx \geq \frac{p^2(c)}{c - x_1} \geq \frac{\eta^2(c)}{(c - x_1)\,u^2} \geq \frac{\alpha^2}{(c - x_1)\,m_1^2}\,;$$

onde segue che $\Delta\mathrm{I}$ diviene infinitesima di ordine minore o uguale al secondo rispetto al valore che η prende per un qualunque valore prefissato c di x [1].

[1] Cfr. Hadamard, loc. cit., pag. 479; Osgood, Trans. of the American Math. Society, tomo III (1901).

Meccanica. — *Sulle equazioni del De Saint-Venant relative alle deformazioni finite.* Nota di Umberto Crudeli, presentata dal Socio E. Almansi.

Il simbolo A_{lm}, nelle equazioni del De Saint-Venant date nella Nota precedente, rappresenta il complemento algebrico di a_{lm} nel *e diviso pel* discriminante relativo alla forma

$$(1 - 2\varepsilon_{xx})\, dx^2 + \cdots - 4\varepsilon_{xy}\, dx\, dy - \cdots$$

Le parole in corsivo dovevano figurare nella stampa della Nota precedente.

Geodesia. — *Sulle rappresentazioni isodromiche.* Nota di Corradino Mineo, presentata dal Corrisp. A. Venturi.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Astronomia. — *Sul moto proprio di* BD + 4° 4879. Nota di G. Abetti, presentata dal Socio E. Millosevich.

La differenza fra le coordinate di BD 4° 4879 = AG Alb 7811 e BD 4° 4879 = AG Alb 7817 che ebbi occasione di misurare nell'agosto scorso all'equatoriale Steinheil-Cavignato per determinare la posizione di una « anonima », non risultava in accordo con quella catalogata in AG Albany; ed allora per ulteriore confronto presi insieme anche la 4° 4885 = AG Alb 7830, e pregai inoltre che fosse fatta una verifica all'equatoriale di Amici in Arcetri. Là mio padre confrontava la 4°4879 con le stelle 4° 4878 e 4° 4880 ed a lui parimente risultava di tutta evidenza il moto proprio notevole della 4° 4879.

Indotto allora a cercare le sue posizioni nei varî cataloghi, trovai: che in Kli (pag. XXVIII) è notato il disaccordo della sua ascensione retta con quella di Alb; che nel *Fehlerverzeichniss* di Ristenpart (pag. 230) le è attribuito un moto proprio

$$\mu'_\alpha = + 0^s.023 \quad , \quad \mu_\delta = - 0.''41 \quad ;$$

che in Bm_3, oltre alla posizione osservata (N. 538), si ha il moto proprio, dedotto dal confronto con Kli e Alb,

$$\mu_\alpha = + 0^s.0267 \pm 22 \quad , \quad \mu_\delta = - 0''.184 \pm 28 \;.$$

Oltre a ciò, di tutte le dette stelle vi sono posizioni recenti negli annali di Abbadia (vol. VI, VII, VIII, IX).

Ridotte le coordinate di esse all'equinozio 1911, e tenuto conto delle correzioni sistematiche in α e in δ, della equazione di splendore e dei pesi di Auwers, si ha la seguente tabella:

CATALOGO	Epoca	Ascensioni rette				Declinazioni			
		1911	Rid.	Oss.	Peso	1911	Rid.	Oss.	Peso
$*_1$ BD +4° 4878 gr. 8.6									
1. Bo VI	1861.8	22h 30m 32.59s	— 0.04s	3	0.4	+ 5° 5′ 17.9″	— 0.3″	3	0.4
2. Rbg 5194	1877.3	32.70	+ 0.01	4	1.0	17.1	+ 0.2	4	1.4
3. Alb 7811	1880.7	32.74	— 0.05	2	0.7	16.3	+ 0.2	2	0.4
4. Lpz II 11313	1885.5	32.74	— 0.07	3	1.2	17.9	+ 0.1	3	0.9
5. Abbadia VII, VIII	1908.4	32.78	—	2	—	18.1	—	2	—
$*_2$ BD +4° 4879 gr. 8.3									
1. Kli 6256	1861.8	22 31 4.59	— 0.04	1	0.1	+ 4 55 15.9	— 0.5	1	0.1
2. Alb 7817	1880.7	5.26	— 0.05	2	0.7	9.6	+ 0.2	2	0.4
3. Bm_3 538	1903.9	5.80	—	2	—	5.6	—	2	—
4. Abbadia VI a IX	1908.3	5.92	—	5	—	4.7	—	5	—
$*_3$ BD +4° 4880 gr. 8.5									
1. $Mü_1$ 31252	1843.7	22 31 30.56	0.00	1	0.1	+ 5 8 17.9	— 0.4	1	0.1
2. Kli 6259	1861.8	30.40	— 0.04	1	0.1	16.3	— 0.5	1	0.1
3. Alb 7820	1879.7	30.58	— 0.06	2	0.7	15.9	+ 0.2	2	0.4
4. $Mü_2$ 12578	1884.7	30.52	0.00	1	0.2	15.8	— 0.4	1	0.2
5. Lpz II 11319	1886.2	30.58	— 0.07	4	1.6	15.7	+ 0.2	4	1.1
6. Abbadia VI a VIII	1907.8	30.52	—	4	—	16.7	—	4	—
$*_4$ BD +4° 4885 gr. 9.0									
1. Alb 7830	1880.4	22 33 39.59	— 0.06	3	0.9	+ 4 43 25.3	+ 0.2	3	0.6
2. Abbadia VI	1906.9	39.55	—	2	—	25.2	—	2	—

Le misure fatte ad Arcetri e a Roma (Collegio Romano) sono:

		$*_2 - *_1$	
Arcetri	1911.6	$\Delta\alpha$ + $33^s.187$	$\Delta\delta$ $-10'\ 14''.47$
CR.	1911.6	» + 33.262	» -10 14.50
		$*_3 - *_2$	
Arcetri	1911.6	$\Delta\alpha$ + $24^s.536$	$\Delta\delta$ +13 11.33
		$*_4 - *_2$	
CR.	1911.6	$\Delta\alpha$ + $2^m\ 33^s.540$	$\Delta\delta$ -11 38.50

Combinando convenientemente le epoche e le differenze delle coordinate di $*_2$ colle altre tre stelle, si ottiene il moto relativo di $*_2$ rispetto alle altre tre, come segue:

			$*_2 - *_1$			
Bo VI, Kli, Alb		1875.7	$+32^s.383$		1874.4	$-10'\ 5''.20$
Abbadia, Arcetri, CR.		1910.5	+33.196		1910.5	-10 14.11
I $\mu_2 - \mu_1$	=	$+0^s.0234$	peso 2.2	$-0''.247$	peso 1.9	
			$*_2 - *_3$			
Kli, Alb		1877.8	$-25^s.387$		1876.0	$-13'\ 4''.83$
Abbadia, Arcetri		1909.8	-24.569		1909.8	-13 11.33
II $\mu_2 - \mu_3$	=	+0.0256	peso 1.3	-0.203	peso 0.9	
			$*_2 - *_4$			
Alb		1880.7	$-2^m\ 34^s.318$		1880.7	$+11'\ 44''.31$
Abbadia, CR.		1910.0	-2 33.586		1910.0	+11 39.00
III $\mu_2 - \mu_4$	=	+0.0250	peso 1.4	-0.181	peso 0.9	

Mentre $*_3$ e $*_4$ non hanno moto proprio sensibile nell' intervallo di tempo considerato, così che la differenza di moto proprio fra $*_2$ e $*_3$ e fra $*_2$ e $*_4$ è tutta imputabile a $*_2$, ha luogo invece per $*_1$, come si deduce trattando coi minimi quadrati le posizioni raccolte qui sopra, il seguente moto proprio: μ_1 $+0^s.0039$, $+0''.020$.

Aggiungendo questo valore a $\mu_2 - \mu_1$, si ha:

IV $\mu_2 = +0^s.0273$ peso 2.2 , $-0''.227$ peso 1.9 ;

ed infine il medio pesato dei tre valori II, III, IV dà per il moto proprio di BD + 4° 4879:

$$\mu_\alpha = +0^s,0262 \pm 0^s.0006 \quad ; \quad \mu_\delta = -0''.210 \pm 0''.011$$

Chimica. — *Sulla capacità degli alogenuri potassici di dare soluzioni solide, in rapporto colla temperatura.* Nota I. di M. Amadori e G. Pampanini [1], presentata dal Socio G. Ciamician.

Introduzione. — È noto da tempo che la capacità delle sostanze di dare fra loro soluzioni solide è, a parità di altre condizioni, dipendente dalla temperatura, e cresce col crescere di questa [2]. Per alcune coppie di sostanze è noto che mentre esse dalle loro miscele fuse dànno cristalli misti in tutti i rapporti od in rapporti larghissimi, dalle loro soluzioni acquose cristallizzano pure o quasi; i cristalli misti formati ad alta temperatura si scindono per raffreddamento lento e possono essere portati a bassa temperatura solo in istato labile. Particolarmente ben studiate sotto questo punto di vista sono state le tre coppie cloruro sodico - cloruro potassico, bromuro sodico - bromuro potassico e ioduro sodico - ioduro potassico da Kurnakow e Žemčužnij [3] e la coppia nitrito sodico - nitrato sodico da Bruni e Meneghini [4].

Mancano però finora studî sistematici su tale argomento la cui importanza non ha bisogno di esser dimostrata.

Il presente lavoro si propone di studiare le condizioni di miscibilità allo stato solido dei tre sali KCl, KBr e KI dalle loro miscele binare fuse e dalle loro soluzioni acquose miste. Tali sali si prestano bene per il loro grado di isomorfismo e per il fatto che dall'acqua cristallizzano anidri.

Vennero studiate le tre coppie KCl-KBr, KBr-KI, KCl-KI valendosi del metodo dell'analisi termica per le alte temperature, del metodo della solubilità per le basse temperature.

Questi tre sistemi erano già stati studiati per fusione da Ruff e Plato [5], ma in modo incompleto, prendendo solo in considerazione le temperature d'inizio di cristallizzazione, senza curarsi della natura dei cristalli che si separano e dei fenomeni che avvengono durante la cristallizzazione e il raffreddamento successivo. Esperienze sommarie furono compiute in modo analogo da Le Chatelier per la coppia cloruro-ioduro [6].

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

(2) Vedi p. es.: Tammann, Zeitschr. anorg. Chem., *53*, 446 (1907); Bruni, *Feste Lösungen und Isomorfismus* Leipzig 1908, pp. 55 e 117.

(3) Zeitschr. anorg. Chem., *52*, 186 (1907).

(4) Zeitschr. anorg. Chem., *64*. 193 (1909).

(5) Berichte, *36*, 2357 (1903).

(6) C. R. *118*, 350 (1894).

A bassa temperatura solo per il primo sistema Fock [1] aveva fatto una serie completa di esperienze di solubilità; per gli altri due sistemi si limitò a esperienze sommarie, più che altro di natura qualitativa.

Non privo di interesse appariva quindi lo studio razionale della miscibilità di queste tre coppie di sali ad alta ed a bassa temperatura. In questa prima Nota sono esposte le ricerche eseguite riguardo al comportamento delle loro miscele binarie a bassa temperatura e ai loro rapporti di solubilità in acqua.

I. **Ricerche di solubilità.** — In base ai principî esposti da B. Roozeboom [2] abbiamo studiato per ciascuna coppia di sali la composizione di varie soluzioni e dei cristalli con esse in equilibrio. Quantità in proporzioni variabili dei due sali, tali da formare circa 50 cc. di soluzione, venivano sciolte in piccole bevute della capacità di 75 cc. nella quantità sufficiente di acqua e quindi evaporate a lieve calore fino a incipiente cristallizzazione. Le bevute venivano poste allora in un grande termostato di Ostwald tenuto a 25° e agitate continuamente per 15-20 giorni in modo che si stabilisse perfetto aquilibrio tra la soluzione e i cristalli al fondo. Di ogni soluzione prelevavamo circa 5 cc. Il peso della soluzione ed il peso del residuo secco a 140° ci davano il peso dell'acqua solvente e il peso della quantità totale dei due sali sciolti. Si procedeva quindi all'analisi del residuo d'evaporazione. Analogamente venivano analizzati i cristalli di fondo dopo averli separati dall'acqua madre per filtrazione alla pompa, e lavati rapidamente 4-5 volte per allontanare l'acqua madre.

Per tutte le soluzioni e per tutti i cristalli di fondo venne sempre eseguita l'analisi indiretta titolando gli alogeni con il metodo di Volhard su una parte aliquota. Quando questo metodo non sembrava sufficiente, specialmente quando la quantità dell'un sale era in eccesso rilevante rispetto all'altro, si ricorse ad altri metodi diretti di determinazione, come verrà indicato per ogni singolo caso. I dettagli analitici verranno esposti altrove.

La solubilità dei sali puri in acqua, in 100 gr. acqua a 25°:

KCl	gr. 36.12	;	mgr mol	484.2
KBr	" 68.47	;	"	574.8
KI	" 149.26	;	"	898.4

è in buon accordo con i valori che si ottengono interpolando le solubilità a 20° e a 30° [3]: la solubilità del cloruro potassico a 25° secondo Van 't Hoff e Meyerhoffer [4] è 488 mgr mol (= 36.38 gr.) in 100 gr. d'acqua, secondo Jänecke [5] 35.5 gr. (= 476 mgr mol.): il nostro valore è intermedio.

[1] Zeitschr. f. Krystall., *28*, 358 (1897).

[2] Zeitschr. f. phys. Chem., *8*, 504 (1891).

[3] Landolt Börnstein Tabellen, 3ª edizione, pp. 543, 542, 545.

[4] Zeitschr. f. phys. Chem., *49*, 315 (1904).

[5] Zeitschr. f. anorg. Chem. *71*, 2 (1911).

1. KCl-KBr.

I dati d'analisi sono esposti nella tabella seguente:

$t = 25^{\circ}$

Numero	Solubilità in 100 gr. di acqua				Concentrazioni in peso		Concentrazioni molecolari	
	grammi		mgr. molecole		% KCl		% KCl	
	KCl	KBr	KCl	KBr	Soluzione	Cristalli	Soluzione	Cristalli
1	0.00	68.47	0.0	574.8	0.00	0.00	0.00	0.00
2	5.43	62.26	72.8	522.7	8.01	3.90	12.21	6.08
3	8.46	58.50	110.8	491.2	12.64	8.30	18.76	12.63
4	12.48	52 45	167.3	440.3	19.23	13.09	27.53	19.38
5	17.17	45.42	230.2	381.4	27.44	23.02	37.65	32.32
6	20.18	40.53	270.5	340.2	33.24	44.77	44.30	56.42
7	21.23	38 70	284.6	324.9	35.43	50 93	46.70	62.36
8	24.21	31.53	324.5	264.7	43.33	74.43	54.97	82.29
9	25.88	26.62	346.9	223.5	49 29	80.98	60.81	87 20
10	31.02	12.94	415.8	108.8	70.56	92.48	79.28	95.16
11	36.12	0.00	484.2	0.0	100.00	100.00	100.00	100.00

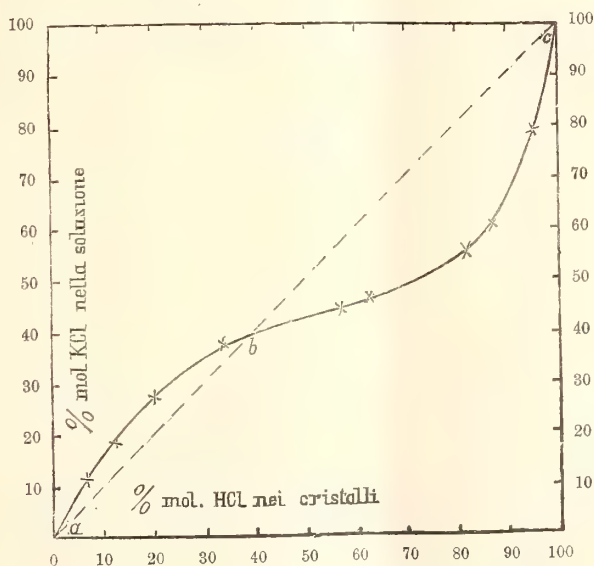



Fig. 1.

La figura 1 rappresenta graficamente la relazione tra la composizione nella soluzione e quella dei cristalli con essa in equilibrio: sull'asse delle ascisse è riportato il % molecolare di cloruro nei cristalli, sull'asse delle ordinate il % molecolare di cloruro presente nella quantità totale di sostanza sciolta. La curva che ne risulta è continua, quindi già a 25° la miscibilità

dei due sali è completa. Parte della curva giace a sinistra, parte a destra della diagonale che viene tagliata a una concentrazione di 40 mol. °/₀ di KCl nei cristalli e nella soluzione: solo in questo punto *b* cristalli e soluzione hanno uguale rapporto tra cloruro e bromuro; al disotto di esso la soluzione rispetto ai cristalli è più ricca di cloruro, al disopra sono più ricchi in cloruro i cristalli.

Nella figura 2 è descritta l'isoterma di solubilità a 25° della coppia KCl-KBr. Sulle ascisse è riportato il numero di mgr. mol. di bromuro sciolte

Fig. 2.

in 100 gr. di acqua, sulle ordinate il numero di mgr. mol. di cloruro sciolte in 100 gr. di acqua. Il punto *b*, di cui si disse sopra, coincide colla massima solubilità totale (610 mgr. mol. in 100 gr. di acqua).

Come abbiamo detto più sopra questa coppia di sali era già stata studiata da Fock: per ciò che riguarda il tratto *bc* (fig. 1) le nostre esperienze e le nostre conclusioni accordano con quelle di Fock: non crediamo al contrario giustificato il riserbo di Fock circa l'esistenza di soluzioni solide per concentrazioni da 0 a 8 mol. °/₀ di cloruro non avendo egli potuto preparare cristalli aventi una concentrazione inferiore a 8 mol. °/₀ di cloruro. Dalle presenti ricerche risulta che da noi vennero già ottenuti cristalli con minor contenuto di cloruro (6 mol. °/₀) e che la curva lascia prevedere in modo non dubbio il suo prolungamento fino a 0 mol. °/₀.

2. KBr-KI.

Per i risultati d'analisi vedasi la tabella seguente:

$t = 25°$

Numero	Solubilità in 100 gr. di acqua				Concentrazioni in peso °/₀ KCl		Concentrazioni molecolari KCl °/₀	
	grammi		mgr. molecole					
	KCl	KI	KCl	KI	Soluzione	Cristalli	Soluzione	Cristalli
1	0.00	149.26	0.0	898.4	0.00	0.00	0.00	0.00
2	18.54	130.61	155.7	786.2	12.43	11.21	16.52	14 98
3 (*)	21.88	127.31	183.7	766.3	14.67	14.17	19.34	18.72
4	22.15	127.10	186.0	756.1	14.84	13.77	19.56	18.22
5	29.62	119.00	248 7	716.4	19.93	25.72	25.77	32.57
6 (*)	29.72	120.23	249.5	723.5	19.82	20.65	25.64	26.63
7	30.25	119.20	254.0	716.6	19.90	57.45	25.73	65.32
8	30.08	119.52	252.5	719.3	20.12	86.95	25.98	90.28
9 (**)	34.14	95.36	286.6	574.0	26.36	93.23	33.79	95.05
10 (**)	41.34	67.62	347.1	407.1	37.94	94.28	46.02	95.84
11 (**)	42.32	66.63	355.3	401.1	38.84	94.98	46.96	96.35
12 (**)	53.21	35.92	446.7	216.2	59.74	96.30	67.42	97.32
13	68.47	0.00	574.8	0.0	100.00	100.00	100.00	100.00

(*) L'ioduro contenuto nella soluzione e nei cristalli venne anche determinato titolando l'iodio messo in libertà da allume ferrico e acido solforico concentrato.

(**) L'ioduro presente nei cristalli venne determinato anche con il metodo precedente.

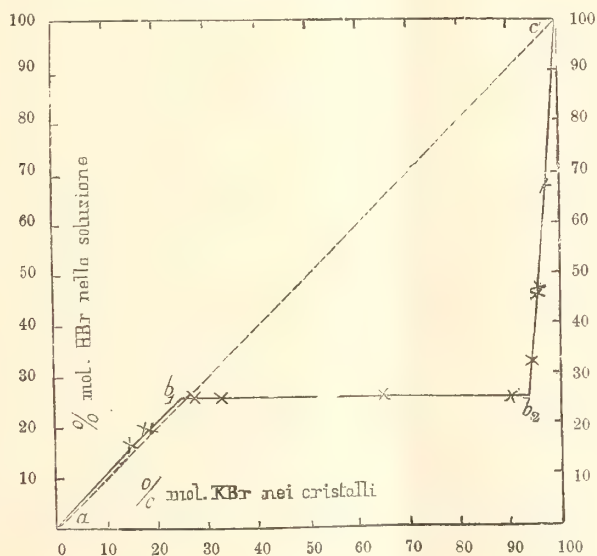



Fig. 3.

La fig. 3 rappresenta graficamente la relazione fra la composizione dei cristalli e quella della soluzione. La curva non è continua e si mantiene

parallela all'asse delle ordinate per concentrazioni da 25 a 94 mol. °/₀ di bromuro nei cristalli: quando la composizione dei cristalli varia entro questi limiti, il rapporto tra i due sali nella soluzione si mantiene costante (26 mol. °/₀ di bromuro), mentre quando la composizione dei cristalli varia da 0 a 25 e da 94 a 100 mol. °/₀ di bromuro a ogni composizione dei cristalli corrisponde un diverso rapporto nella soluzione. Ciò indica che la miscibilità allo stato solido presenta una lacuna nell'intervallo suddetto $b_1 b_2$. I cristalli al fondo che presentano una composizione intermedia tra 25 e 94

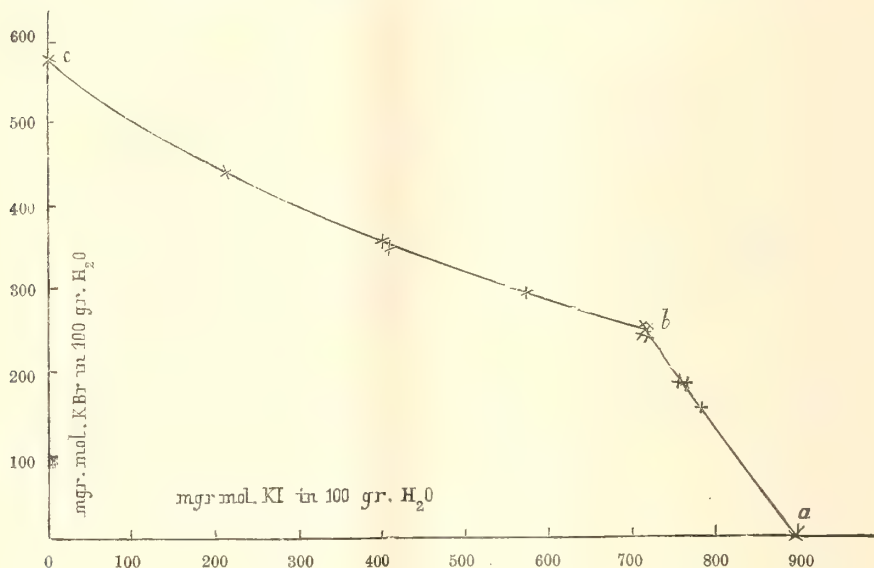



Fig. 4.

mol. °/₀ di bromuro non sono omogenei, ma sono un miscuglio in proporzioni variabili dei due cristalli misti limiti, gli uni di concentrazione 25 mol. °/₀, gli altri di concentrazione 94 mol. °/₀. Al disotto di b_1 la soluzione è più ricca di bromuro rispetto ai cristalli, al disopra di b_2 sono più ricchi in bromuro i cristalli.

L'isoterma di solubilità (fig. 4) non è continua ma è composta di due curve ab_1 e b_2d: il loro punto d'incontro è quello della concentrazione della soluzione satura delle due specie di cristalli misti limiti: a questa concentrazione il numero totale di mgr. mol. sciolte in 100 gr. di acqua raggiunge il suo massimo valore (955 mgr. mol.). Lungo *a b* la composizione dei cristalli al fondo varia da 0 a 25 mol. °/₀ di bromuro, lungo *b c* da 0 a 6 mol. °/₀ di ioduro [1].

[1] Secondo Fock la miscibilità tra bromuro e ioduro avrebbe luogo per concentrazioni da 0 a 38°/₀ (corr. a 46 mol. °/₀) di bromuro; la miscibilità tra cloruro e ioduro sarebbe nulla: i risultati di Fock possono trovar spiegazione nel non aver egli fatto lo studio completo dei due sistemi.

3. KCl-KI.

Per i risultati d'analisi vedasi la tabella seguente.

$t = 25^{\circ}$

Numero	Solubilità in 100 gr. di acqua				Concentrazioni in peso °/₀ KCl		Concentrazioni molecolari °/₀ KCl	
	grammi		mgr. molecole					
	KCl	KI	KCl	KI	Soluzione	Cristalli	Soluzione	Cristalli
1	0.00	149.26	0.0	898.5	0.00	0.00	0.00	0.00
2(*)	4.06	144.03	54.4	866.8	2.74	circa 1	5.90	circa 2.2
3(*)	4.51	142.01	60.4	854.9	3.08	1.64	6.61	3.57
4(*)	7.63	137.79	102.3	829.5	5.25	2.23	10.96	4.83
5(*)	11.36	132.60	152.3	798.3	7.88	41.94	16.02	61.67
6	11.61	133.02	155.7	800.9	8.00	18.32	16.27	33.31
7	11.74	133.90	157.4	806.0	8.05	93 86	16.34	97.15
8(**)	15.10	105.91	202.4	637.6	12.48	98.37	24.10	99.24
9(**)	19.64	68.22	263.3	410.7	22.35	98.58	39.06	99.41
10(**)	23.75	43.89	318.4	264.2	34.59	98.81	54.08	99.46
11(**)	29.56	23.83	396.2	143.4	55.36	99.20	73.42	99.64
12(**)	31.38	14.83	420.0	89 2	67.86	99.30	82.47	99.69
13	33.65	7.11	451.1	42.8	82 56	99.75	91.33	99.88
14	36.12	0.00	484.2	0.0	100.00	100.00	100.00	100.00

(*) Il cloruro presente nei cristalli e nella soluzione venne anche determinato (qualitativamente per l'esperienza Nr. 2) come sale d'argento dopo scomposizione dell' ioduro con nitrito sodico.

(**) L'ioduro presente nei cristalli venne determinato anche per scomposizione con allume ferrico e acido solforico concentrato.

Le figure 5 e 6 rappresentano rispettivamente la relazione tra la composizione dei cristalli e della soluzione, e la isoterma di solubilità a 25°.

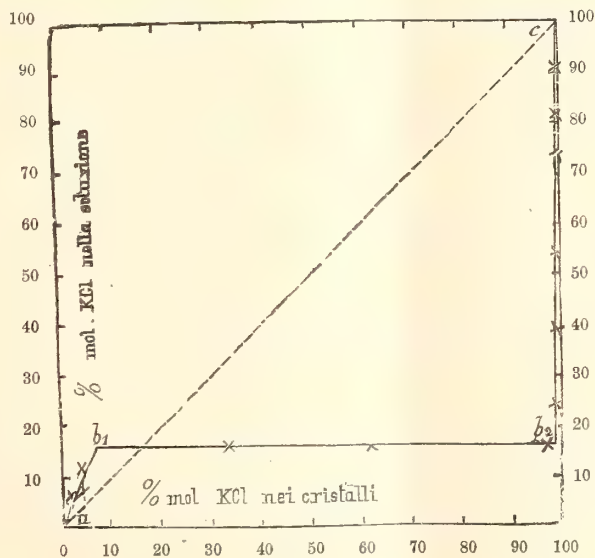



Fig. 5.

L'andamento generale è analogo a quello del sistema precedente. Per questa coppia di sali la solubilità allo stato solido è assai più limitata, cioè da 0 a 7 mol. $^{0}/_{0}$ di cloruro e da 0 a 1 mol. $^{0}/_{0}$ di ioduro. La concentrazione della soluzione satura delle due specie di cristalli misti è di 16 mol. $^{0}/_{0}$ di

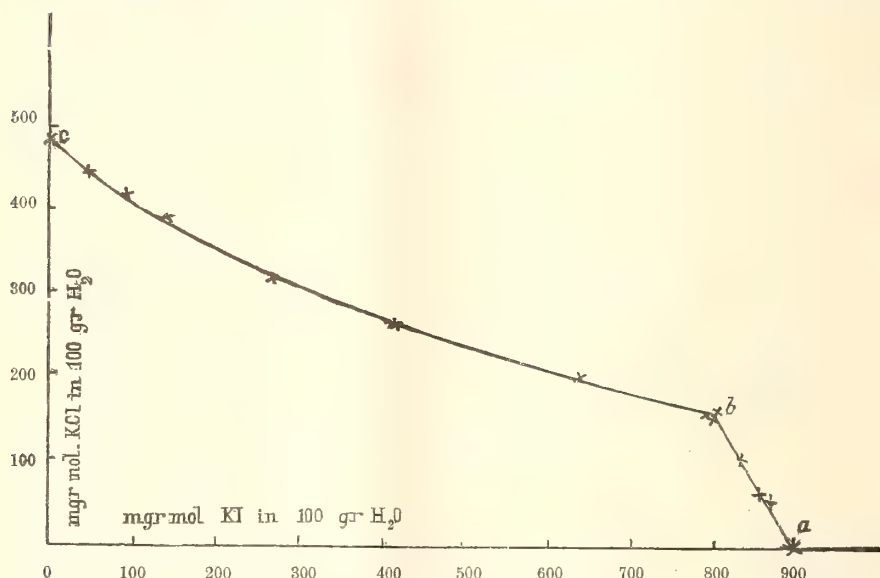



Fig. 6.

cloruro e corrisponde a un numero massimo di mgr. mol. sciolte in 100 gr. di acqua (945 mgr. mol.).

Il comportamento delle tre coppie ad alta temperatura e le conclusioni saranno esposte in una prossima Nota.

Chimica. — *Nitroderivati e nitroidrazoni.* Nota di R. Ciusa, presentata dal Socio G. Ciamician.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *L'essenza di Seseli Bocconi* [1]. Nota preliminare di L. FRANCESCONI ed E. SERNAGIOTTO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

La pianta dalla quale abbiamo estratta l'essenza, fu raccolta nell'isola di Carloforte (Sardegna) e precisamente nella località rivolta a settentrione, detta « Tacche gianche ».

La Seseli Bocconi (Ombrellifera) vi cresce allignando nelle commessure delle roccie.

Queste sono trachiti grigie a picco sul mare, completamente prive di vegetazione, all'infuori, appunto, della Seseli Bocconi e del *Crithmum maritimum*, altra pianta assai affine alla prima.

L'estrazione dell'essenza venne fatta a fine luglio-agosto sopra piante prive di fiori, mettendo insieme radici, steli e foglie.

Ci riserbiamo però di esaminare, appena ci sarà possibile, l'essenza dei fiori e dei frutti.

La pianta fu sottoposta a distillazione in corrente di vapore nell'apparecchio che già ci servì per l'estrazione dell'essenza del *Bupleurum fruticosum* Linn., nello scorso anno. La resa migliore la ottenemmo limitando la pressione del vapore a $\frac{1}{2}$-1 atmosfera. Kg. 100 di erba ci diedero gr. 295 di essenza, come si vede, una resa discreta, sebbene non paragonabile a quella del *Bupleurum*. La maggior parte dell'essenza si ritrae dalle foglie e dagli steli, poichè le radici ne contengono pochissima. Abbiamo osservato ch'essa è della medesima natura in tutte le parti della pianta.

Il materiale che abbiamo potuto raccogliere per riunire i dati esposti nella presente Nota, ammontava a circa gr. 750.

L'essenza integrale è un olio giallognolo con riflessi verdastri, di odore non sgradevole, quantunque alquanto stupefacente. Essa ridistilla totalmente in corrente di vapore.

Le sue costanti fisiche sono le seguenti:

Peso specifico: 0,8475 $(T = 27^\circ)$;

$$\alpha d \text{ da } +4.289 \text{ a } +5.887\,;$$
$$Nd \text{ da } 1.4637 \text{ a } 1.4673\,.$$

È perciò assai più leggera dell'acqua, e dotata di un piccolo potere rifrangente. Scaldata in tubo chiuso per due ore a 240° si ispessisce alquanto. È abbastanza solubile in alcool, pochissimo in acqua.

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Cagliari.

Costanti chimiche e saggi preliminari. — L'essenza colora rapidamente il reattivo di Schiff e si combina parzialmente col bisolfito sodico.

La soluzione in anidride acetica si colora intensamente in rosso vinoso quando vi si aggiunga una goccia di acido solforico concentrato.

Prova dei fenoli. — Cmc. 10 di essenza si agitano in una canna di vetro graduata contenente cmc. 40 di una soluzione al 15 % di KOH e dopo che l'intiera massa si è trasformata in emulsione, si lascia in riposo. In capo ad una quindicina di giorni l'essenza si è di nuovo nettamente separata ridotta nel suo volume di appena $^{2}/_{10}$ di cmc., ciò che denota la completa, o quasi, assenza di fenoli. La reazione è leggermente acida. Per saturare l'acidità libera di un centimetro cubo, occorrono mgr. 0,77 di KOH. Abbastanza notevole è la quantità di eteri e di alcooli, come risulta dal seguente quadro.

	Acetato %	Alcool %	Alcool originario %
Indice saponificazione 51.77	18.12	14.26	14.80
Indice acetilazione 68.56	23.29	18.86	19.97

I componenti principali. Azione del bisolfito di sodio. — Grammi 450 di essenza ridistillata in corrente di vapore, si sbattono per tre giorni in agitatore meccanico con egual volume di alcool e con circa 1200 cmc di soluzione di bisolfito al 35 %. Dopo molte ore si forma un composto solido, che poi lentamente si separa cristallino in piccoli aghetti.

Il prodotto raccolto sul filtro e lavato con alcool (in cui però, si scioglie abbastanza facilmente) si riscalda leggermente con soluzione di carbonato sodico: così esso si decompone, liberando un olio leggero, incoloro, che tramanda un odore acuto, stupefacente, che ricorda quello del citriolo maturo. Possiede un indice di rifrazione pari a 1.4488. Notiamo subito che, per la sua piccola quantità, non potè essere distillato e quindi, dubitando della sua purezza, non ne fu eseguita l'analisi. Abbiamo, tuttavia, raccolti intorno ad esso i seguenti fatti:

Esso colora istantanea il reattivo di Schiff, si ricombina molto rapidamente col bisolfito sodico, dando un composto bisolfitico notevolmente solubile in acqua; riduce il nitrato di argento ammoniacale, dà un semicarbazone dapprima oleoso, che col tempo diviene cristallino e fonde a circa 178°; reagisce colla fenilidrazina formando un olio rosso cupo, che finora non accenna a cristallizzare.

L'insieme del comportamento dell'olio, dimostra che nell'essenza è contenuto un composto o composti a funzione carbonilica, molto probabilmente *aldeidico*.

Le acque separate dal composto bisolfitico suddetto, estratte con etere parecchie volte, per liberarle dall'essenza disciolta vi e decomposte con carbonato sodico, si distillano in corrente di vapore. Si ottiene così un olio leggero, notevolmente solubile in acqua, dalla quale, però, si estrae con etere. Esso possiede i caratteri di questo ottenuto dal bisolfito, onde lo riteniamo identico con questo.

La proporzione in cui questo si trova è piccola giacchè dai 750 cmc. di essenza estratta ne abbiamo ottenuto circa 6-7 grammi, non ancora ben purificata.

La parte di essenza che non ha reagito col bisolfito, venne lavata con carbonato sodico e con acqua. Il carbonato che servì a questo scopo come pure quello usato per il trattamento del bisolfito del composto carbonilico, assume una evidente colorazione rosea che compare per acidificazione. L'essenza, lavata e seccata con solfato sodico, si distillò frazionalmente. La distillazione si fece su di una parte a pressione ordinaria, su di un'altra a pressione ridotta ed in entrambi i casi vennero esaminate le proprietà fisiche delle diverse frazioni.

Distillazione a pressione ordinaria. — Cmc. 50 di essenza si distillano in un palloncino Brühl a tre bolle, scaldando in bagno di lega.

Si hanno le seguenti frazioni che, con le relative proprietà fisiche, sono qui sotto segnate:

	Punto ebollizione	Potere rotatorio		Nd
		Concentrazione	αd	
A	164°	39.954	— 5°.84	1.4672
B	168°-69°	41.06	— 1°.02	1.4652
C	172°	34.812	+ 6°.77	1.4675
D	177°	25.37	+ 13°.16	1.4684
E	178°	27.62	+ 18°.57	1.4655
F	Residuo giallo, vischioso.			

Il residuo è solubile in etere e dalla soluzione eterea precipita con alcool giallastro, pecioso.

N. B. I poteri rotatori sono determinati in soluzione alcoolica.

Distillazione a pressione ridotta. — Si fece con l'apparecchio da noi ideato e costruito [1]. Si scaldò in bagno ad olio alla pressione di 10 mm.

[1] Rendiconti dei Lincei. Vol. XX, serie 5ª; 2° sem. fasc. 1°. pag. 30. Gazz. Chim.

Si ottennero le seguenti frazioni:

	Punto ebollizione	Peso specifico	αd	Nd
1°	81°	0.84328	— 9°.32	1.4601
2°	87°-90°	0.84024	+ 1°.31	1.4635
3°	97°	0.83830	+ 13°.23	1.4664
4°	97°-100°	0.8388	+ 16°.10	1.4658
5°	100°-02°	0.8387	+ 22°.79	1.4650
6°	102°-05°	0.8422	+ 22°.67	1.4624

Però che i costituenti non siano molto numerosi, lo dimostra l'ulteriore frazionamento, eseguito sulla frazione seconda (H = 1 cm)

	Punto ebollizione	Peso specifico	αd	Nd
a	82°	0,8423	— 10.31	1.4591
b	87°-88°	0,8387	— 1.88	1.4612
c	sopra 88°	0,8368	+ 13.63	1.4635

Si può dedurre che i principali costituenti di questa porzione di essenza, e in linea generale, dell'essenza stessa, siano due: uno più volatile e più pesante, di potere rotatorio negativo, mentre il secondo, più leggero, bolle più alto ed ha un potere rotatorio positivo.

Composizione centesimale. — Data la presenza di un composto carbonilico, ritenemmo inutile fare l'analisi elementare dell'essenza integrale. Questa invece fu fatta sopra le frazioni estreme.

La 1ª frazione ottenuta distillando nel vuoto, diede i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,1814.

CO_2 gr. 0,5760 pari a C gr. 0,1570
H_2O » 0,1956 » » » 0,02173
C % 86,59
H » 11,97.

La frazione è costituita quindi per la massima parte da *un idrocarburo* la cui formola è evidentemente: $C_{10}H_{16}$, dato cui corrispondono anche le

costanti fisiche. L'analisi della 6ª frazione in cui si suppongono accumulati gli eteri e gli alcooli, dà invece:

Sostanza gr. 0,2878

CO_2 gr. 0,8814	pari a	C 0,24038
H_2O » 0,3080	«	» 0,03422
C °/₀	83,52	
H »	12,23.	

In questa ultima parte sono accumulati i prodotti ossigenati.

Azione del cloruro di nitrosile. — Per identificare i terpeni che costituiscono l'essenza e che saranno studiati in seguito più partitamente, si tentò l'azione del cloruro di nitrosile. Il fatto che le frazioni hanno un basso indice di rifrazione, esclude che il costituente principale sia un terpene bivalente, del tipo del Limonene o del Fellandrene.

Seguendo il metodo indicato dal Wallach (Ann. 253, pag. 250) per la preparazione del nitroso-cloruro del Pinene, essendo questo il terpene che ritenevamo più probabile, in un miscuglio di 10 gr. di essenza (frazione 1ª), 10 gr. di acido acetico ed altrettante di nitrito etilico, abbiamo fatto gocciolare cmc. 3 di acido cloridrico acquoso al 33 °/₀.

Si ottenne così un precipitato che, raccolte e seccato, pesava gr. 2,5. La seconda frazione rese molto meno in prodotto cristallino, di cui potemmo ottenere solo gr. 0,75 dalla stessa quantità di essenza. Nelle frazioni successive la resa va diminuendo ancora, tanto che poi nella quinta e nella sesta non si ha più separazione di prodotto cristallino solido.

Su queste due ultime frazioni abbiamo tentato l'azione del cloruro di nitrosile in soluzione alcoolica, con acido cloridrico pure alcoolico, come già usammo pel fellandrene nell'essenza di *Bupleurum fruticosum* [1].

Si ottiene così una piccola quantità di nitroso-cloruro solido, cristallino, la cui separazione si completa dopo l'aggiunta di soli pochi cmc. di acido cloridrico alcoolico.

Il nitroso-cloruro delle prime frazioni si fece reagire colla piperidina, secondo le indicazioni del Wallach come pel nitroso-cloruro del Limonene (Ann-t.i252, pp. 114-15) allo scopo di avere un prodotto facilmente iden ficabile.

Gr. 1 di nitroso-cloruro della 1ª frazione si scaldano leggermente con gr. 1 di piperidina, e gr. 3 di alcool. Per raffreddamento, previa aggiunta di un poco di acqua, si separano dei bellissimi cristalli greggi che fondono a 114-115°, che si identificano per nitrolpiperide del pinene.

(1) Acc. Lincei. Vol. XX, serie 5ª, 2° sem. fasc. 4°, pag. 190. Gazz. chimica.

Con questo dato, a completamento degli altri, si può stabilire che il costituente principale della parte più volatile dell'essenza è il *pinene levogiro*. Il nitroso-cloruro dalla seconda frazione si comporta in modo perfettamente analogo.

Il nitroso-cloruro delle ultime due frazioni si decompone rapidamente, colorandosi in rosso-bruno, ed allora esala un odore che è identico a quello che si produce nella scomposizione del nitroso-cloruro del β-Fellandrene [1].

Facendo agire il cloruro di nitrosile sulle ultime frazioni (3^a e 4^a) col metodo sopra ricordato, per il fellandrene, ottenemmo da cmc. 30 di essenza circa 2 $^1/_2$ grammi di questo nitroso cloruro. Decomposto con acido acetico, si traforma in olio, parzialmente combinabile con bisolfito di sodio. Dal composto che dà con questo, per decomposizione con carbonato sodico, si ottenne circa $^1/_2$ grammo di una sostanza oleosa, che sia dall'odore, sia dal punto di fusione del Semicarbazone che essa è capace di dare (pf. 198°) e da quello dell'aldazina (pf. 112°) riconoscemmo per la aldeide Δ 1-5 diidrocuminica, che ci dimostra, colla sua formazione, la presenza del β-fellandrene [2].

Resta così stabilito che i terpeni che costituiscono l'essenza da noi così studiata, sono: l-pinene, in prevalenza, e β. fellandrene.

Chimica. — *Ricerche sui seleniti asimmetrici.* Nota di L. Marino e V. Squintani, presentata dal Socio R. Nasini.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Contributo alla conoscenza dello spettro a bande del tetrafluoruro di silicio* [3]. Nota di C. Porlezza, presentata dal Socio R. Nasini.

Lo spettro a bande del tetrafluoruro di silicio è conosciuto da parecchio tempo. Già nel 1873 Salet [4] dava una riproduzione grafica approssimata di esso; in seguito, altri osservatori, quali Chautard, Cotton, ecc., ebbero ad eseguire, per scopi diversi, delle ricerche su tale spettro, ma usarono sempre delle piccole dispersioni e non fornirono misure esatte. Meritano invece men-

(1) Accad. Lincei, l. c.

(2) Acc. Lincei. Vol. XX, serie 5^a, 2° sem. fasc. 7°, pag. 325.

(3) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Pisa.

(4) Annales de Chim. et Phys., 1873, ser. IV, vol. XXVIII, pag. 35.

zione i lavori di A. Dufour [1] il quale, studiando con uno spettrografo a reticolo lo spettro del tetrafluoruro di silicio dal punto di vista del fenomeno di Zeeman, dà le lunghezze d'onda, con l'esattezza in oggi richiesta, delle linee più intense appartenenti alle bande; egli limita però il suo studio alla regione tra $\lambda = 458$ e $\lambda = 412$.

Avendo avuto modo, in occasione di altri studî che prossimameate verranno pubblicati, di ottenere uno spettro a bande di $Si\,Fl_4$ molto puro, ho creduto non inopportuno estendere a tutto lo spettro le misure, in modo che questo venga ad essere meglio conosciuto; ciò ha anche una certa importanza rispetto agli spettri (pure a bande) degli altri composti alogenati del silicio.

Per ottenere uno spettro puro di $Si\,Fl_4$ ho dovuto ricorrere ad un dispositivo speciale [2] per il quale il gas veniva prodotto nell'apparecchio stesso (cui era unito un tubo di Geissler a elettrodi di platino) col metodo classico dell'acido solforico e fluoruro di calcio in presenza di silice. Lo spettrografo a reticolo che servì per questo studio è quello stesso usato per lo spettro dell'idrogeno [3]; le misure, fatte con un comparatore che dà $^1/_{1000}$ di mm., possono essere affette da un errore massimo di 0,05 Å; le misure stesse sono state ottenute per confronto con quelle delle linee dell'elio date da Eversheim [4] e che alla loro volta sono riferite al nuovo valore internazionale della linea rossa del cadmio. Riporto qui la lunghezza d'onda delle linee di cui ho usufruito:

5015,683
4921,934
4713,154
4471,493

Nella tabella che segue sono elencate: nella 1ª colonna le lunghezze d'onda approssimative dedotte dalla rappresentazione grafica di Salet; nella 2ª quelle date da Dufour insieme alle intensità e alle denominazioni da questi attribuite alle bande; nella 3ª le mie: tutti i dati sono espressi in unità Angstrom.

(1) Comptes Rendus, 146, I, pag. 810 (1908); Phys. Zeit., vol. 10, pag. 235.
(2) Questo verrà descritto in altra Nota.
(3) Rend. Accad. Lincei, 1911, I, pag. 821.
(4) Kayser, Handb. der Spectrosc., vol. V, p. 520.

SALET	DUFOUR		Notazioni secondo Dufour	PORLEZZA	
λ	λ	i		λ	i
5450-5400				5475.61	3
				5457.15	3
				5439.56	2
				5405.86	2
5210-5170				5193.52	3
				5185.54	3
				5182.59	3
5000					
494				4932.94	2
487					
			X	4616.57	0
			Z	4609.61	1
			Y	4605.25	0
	4575.21	0.5	X	4575.18	1
	4569.53	1	Z	4569.45	2
	4565.05	0.5	Y	4564.98	1
4540-4530	4535.99	2	X	4535.91	2
	4531.70	3	Z	4531.62	3
4520-4500	4526.50	1	Y	4526.45	2
	4498.66	6	X	4498.64	4
	4495.83	8	Z	4495.82	5
				4492.71	1
	4489.71	3	Y	4489.75	4
4490-4460				4485.56	1
				4482.71	1
	4463.27	7	X	4463.41	4
	4462.05	10	Z	4462.06	6
				4456.24	3
4450-4430	4454.61	4	Y	4454.55	5
				4450.20	1
				4445.23	1
				4442.29	1

Salet	Dufour		Notazioni secondo Dufour	Porlezza	
λ	λ	i		λ	i
	4430.35	13	Z		
	4429.90	10	X	4429.98 (¹)	9
4420-4390	4420.99	5	Y	4421.00	6
	4400.63	20	Z	4400.58	10
	4398.38	15	X	4398.38	10
	4388.[illegible]6	6	Y	4388.64	4
				4387.11	3
4370-4360	4368.34	18	X	4368.50	15
	4365.40	3		4365.58	3
	4353.91	1		4353.92	3
	4338.17	4		4338.71	3
	4333.96	5		4334.39	4
	4329.44	3		4329.73	2
	4304.21	6		4304.21	3
	4301.29	4		4301.31	3
	4298.85	1		4298.79	3
	4295.71	2		4295.84	2
				4283.35	1
	4271.55	5		4271.59	3
	4270.19	3		4270.45	3
				4265.06	2
				4263.47	2
				4256.91	1
				4254.65	1
	4240.81	4		4240.92	4
				4234.28	1
				4233.02	1
				4215.39	1
4115-4100 (?)				3905.25	2
4030-4020 (?)				3882.99	3
				3870.75	1

(¹) Anche nelle fotografie fatte nel II ordine del reticolo questa linea appare unica.

Riguardo alle tre nuove righe $\lambda = 4616.57$, $\lambda = 4609.61$, $\lambda = 4605{,}25$ da me indicate nella suesposta tabella e contrassegnate colle notazioni di Dufour, debbo osservare che esse ubbidiscono alla legge di composizione delle bande dello spettro in studio, indicata da Dufour stesso. Infatti, per la zona azzurra dello spettro da lui esaminata, egli, dopo aver trovato che le frequenze corrispondenti alle bande stesse seguono la formula semplice di Deslandres:

$$N = A - (Bm + C)^2$$

(dove aumentando m diminuisce l'intensità), riscontra che le bande stesse si lasciano raggruppare nel seguente modo:

$$\text{Banda X} \quad N = 24577.7 - (1.848\,m + 41.072)^2 \quad (m = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6)$$
$$\text{„} \quad \text{Y} \quad N = 25481.7 - (1.576\,m + 51.92)^2 \quad (m = 0, 1, 2, 3, 4, 5)$$
$$\text{„} \quad \text{Z} \quad N = 24177.1 - (1.953\,m + 38.12)^2 \quad (m = 0, 1, 2, 3, 4, 5).$$

Orbene, se in queste formole si aumenta la variabilità di m fino a 7 per la banda X e fino a 6 per le altre due, si ottengono appunto, con sufficiente approssimazione, le frequenze corrispondenti alle tre righe suddette; per confronto riporto qui le lunghezze d'onda osservate e calcolate colle suddette formole:

λ osservate	λ calcolate	Differenze
4616.57	4616.62	— 0.05
4609.61	4609.71	— 0.1
4605.25	4605.17	+ 0.08

La concordanza è, come si vede, soddisfacente o almeno è dello stesso ordine di quella con la quale le lunghezze d'onda date da Dufour verificano le formule soprascritte.

Quanto è stato esposto in questa breve Nota, si riferisce allo spettro del tetrafluoruro di silicio indecomposto, il quale viene ottenuto non interponendo condensatore nel circuito. Aumentando però, con l'aggiunta di condensatori, l'intensità della scarica, si osserva un indebolimento abbastanza forte dello spettro a bande, mentre compare un brillante spettro a righe, delle quali parte spettano al silicio e parte al fluoro. Ricerche da me intraprese per lo studio di tale spettro, mi hanno portato a nuove osservazioni sugli spettri del fluoro e del silicio, i risultati delle quali verranno riassunti in una Nota di prossima pubblicazione.

Chimica. — *Lo spettro a righe dell'azoto in tubo di Geissler.* Nota di C. Porlezza presentata dal Socio R. Nasini.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica vegetale. — *Sulla formazione dell'acido ciamdrico nella germinazione dei semi* [1]. Nota II di C. Ravenna e C. Vecchi, presentata dal Socio G. Ciamician.

È noto che durante la germinazione dei semi di piante cianogenetiche, anche in ambiente privo di composti azotati, si origina dall'acido cianidrico in notevole quantità [2]. Avendo preso in esame i semi di sorgo e di lino, Ravenna e Zamorani, in una Nota precedente [3], descrissero alcune esperienze che avevano lo scopo precipuo d'indagarne il modo di formazione. Risultò da tale ricerca che si genera maggior quantità di acido cianidrico nelle piantine germinanti alla luce, che in quelle eziolate; che le piantine germinanti di lino sviluppate in atmosfera priva di anidride carbonica, alla luce, contengono meno acido cianidrico di quelle cresciute, pure alla luce, in atmosfera normale ed infine che la presenza di glucosio nel mezzo, determina un aumento nella quantità di acido prussico. L'influenza manifesta degli idrati di carbonio ci fece formulare l'ipotesi che il principio in questione prendesse origine, come nelle piante adulte, dagli idrati di carbonio e da un composto inorganico dell'azoto, rappresentato forse dall'ammoniaca, la cui presenza è stata osservata nei semi germinanti [4]. La seconda parte dell'ipotesi, riguardante l'azoto, richiedeva però d'essere corredata da fatti sperimentali. A questo scopo furono eseguite le esperienze che descriviamo nella presente Nota.

Abbiamo prescelto, anche quest'anno, i semi di lino (*Linum usitatissimum*) e quelli di sorgo (*Sorghum vulgare*).

Esperienze sui semi di lino. — La varietà di semi adoperata conteneva, anche in quiescenza, acido prussico, nella quantità di gr. 0,0378 per cento. Allo scopo di vedere se i sali ammonici, forniti artificialmente, facessero aumentare la quantità di acido cianidrico che si forma durante la

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica agraria della R. Università di Bologna.

[2] Jorissen, Berichte chem. Ges. 17 (ref.) 485 (1884); M. Soave, Nuovo giornale botanico italiano (nuova serie) 6, 2, 219 (1899); Le stazioni sperimentali agrarie italiane, 39, 428 (1906); C. Ravenna e M. Zamorani, questi Rendiconti, 19, 2, 356 (1910) e Gazzetta chimica italiana, 41, 2, 74 (1911).

[3] Lavoro citato.

[4] Schulze e Castoro, Zeitschrift für Physiologische Chemie, 38, 202 (1903).

germinazione, furono posti in parecchi germinatoi contenenti sabbia silicea, rispettivamente 5 gr. di semi; la sabbia di alcuni germinatoi si teneva inumidita con soluzione all' 1 per mille di cloruro ammonico, mentre per le prove di confronto si adoperava semplicemente acqua distillata. Le esperienze si fecero tanto sui semi germinanti alla luce, come su quelli all'oscurità. Iniziata la germinazione, si eseguivano di quando in quando determinazioni di confronto di acido prussico, col metodo più volte descritto. Per avere le variazioni assolute, la percentuale si è riferita, non al peso delle piantine, ma a quello dei semi, tenendo conto però, per maggior rigore, del numero di semi germinati.

I risultati ottenuti sono esposti nello specchietto che segue:

Per ogni prova gr. 5 di semi in numero di 571 — Acido cianidrico nei semi 0,0378 %

	Data della semina	Data del prelevamento	Con acqua distillata			Con cloruro ammonico		
			Numero dei semi germinati	$AgNO_3$ $\frac{N}{10}$ c. c.	HCN %	Numero dei semi germinati	$AgNO_3$ $\frac{N}{10}$ c. c.	HCN %
Esperienze alla luce	19 magg.	1 giugno	541	5,8	0,330	556	6,2	0,342
	»	2 »	536	6,1	0,348	544	6,9	0,391
	»	5 »	533	6,4	0,370	562	7,9	0,432
	»	7 »	537	6,6	0,379	544	7,8	0,441
	»	9 »	525	1,8	0,105	528	4,1	0,237
	»	12 »	482	0,8	0,051	498	1,7	0,105
Esperienze al buio	16 giugno	26 giugno	430	3,0	0,213	425	3,7	0,268
	»	28 »	386	2,2	0,175	388	3,3	0,262
	»	1 luglio	367	1,9	0,156	261	2,3	0,271
	17 »	27 giugno	511	2,4	0,144	383	2,6	0,209
	»	29 »	481	2,3	0,147	416	2,8	0,206

Dalle suesposte esperienze, appare chiaramente che il cloruro ammonico fa aumentare in modo considerevole la quantità di acido cianidrico che si origina nel processo della germinazione.

Esperienze sui semi di sorgo. — Su questi semi, che, come è noto, allo stato di vita latente non contengono acido cianidrico, abbiamo, innanzi tutto, eseguite le stesse esperienze comparative di germinazione precedentemente descritte e soltanto alla luce. I risultati ottenuti sono in pieno accordo con quelli sul lino, come si può osservare nel seguente specchietto:

Data della semina: 10 giugno — Per ogni prova gr. 5 di semi in numero di 225

Data del prelevamento	Con acqua distillata			Con cloruro ammonico		
	Numero dei semi germinati	$AgNO_3 \frac{N}{10}$ c. c.	HCN °/₀	Numero dei semi germinati	$AgNO_3 \frac{N}{10}$ c. c.	HCN °/₀
19 giugno . .	190	3,5	0,223	185	4,6	0,301
21 » . .	181	3,0	0,200	188	4,4	0,282
23 » . .	195	4,4	0,273	181	5,7	0,381
26 » . .	192	3,5	0,221	191	5,0	0,317
28 » . .	184	3,2	0,210	153	3,6	0,285

L'influenza del sale ammonico sulla formazione dell'acido cianidrico nei semi germinanti è dunque ben evidente e porta già di per sè un appoggio alla nostra ipotesi. Ma qualche altro fatto crediamo che meriti di esser preso in considerazione.

Noi abbiamo cioè osservato che l'acido cianidrico, nei semi di sorgo germinanti alla luce, non si forma all'inizio del processo germinativo e che la sua comparsa, coincide presso a poco, coll'apparire della clorofilla. L'ammoniaca, invece, è già presente nei primissimi stadî della germinazione. A questo riguardo, abbiamo eseguito anche alcune determinazioni quantitative. Si ponevano a germinare in un germinatoio a parecchi scomparti, rispettivamente 5 gr. di semi e a partire dall'inizio del processo, si prelevavano di quando in quando, i semi di due scomparti. In quelli dell'uno, si determinava l'acido cianidrico; in quelli dell'altro, l'ammoniaca, col metodo di Bosshardt [1]. La sabbia dove erano posti i semi, veniva bagnata, per alcune prove, con acqua distillata; per altre con soluzione all'1 per mille di cloruro ammonico.

[1] Fittica, Jahresbericht, 1883, 1608.

I risultati ottenuti sono esposti nel seguente quadro:

Per ogni prova gr. 5 di semi in numero di 225

Data della semina	Data del prelevamento	Trattamento	Acido cianidrico			Ammoniaca		
			Numero dei semi germinati	$AgNO_3 \frac{N}{10}$ c. c.	HCN °/o	Numero dei semi germinati	$H_2SO_4 \frac{N}{10}$ c. c.	NH_3 °/o
6 luglio	8 luglio	NH_4Cl	200	»	»	222	0,7	0,024
»	»	H_2O	220	»	»	217	0,6	0,021
»	11 »	NH_4Cl	185	4,1	0,269	160	(1)	(1)
»	»	H_2O	216	2,8	0,157	202	1,6	0,060
»	17 »	NH_4Cl	187	5,2	0,337	167	2,4	0,110
»	»	H_2O	199	3,9	0,238	181	2,4	0,101
15 »	19 »	»	209	»	»	209	0,8	0,029
19 »	22 »	»	121	»	»	167	0,7	0,032
15 »	20 »	»	192	0,7	0,044	200	0,8	0,031
»	21 »	»	183	1,6	0,106	200	1,0	0,038
»	24 »	»	195	3,0	0,187	187	2,2	0,090

(1) La determinazione è andata perduta.

Nelle prove 6-8 luglio, 15-19 e 19-22, i fusticini misuravano la lunghezza di 2 cm. e non erano ancora sviluppate le foglioline. La reazione del bleu di Prussia ebbe esito negativo; soltanto la cartina picro-sodata accennò, dopo qualche tempo, ad un lievissimo arrossamento.

Un'altra esperienza, eseguita sui germogli eziolati, dimostrò parimenti che la reazione del bleu di Prussia è data dai semi germinanti soltanto dopo che le piantine hanno raggiunto un certo sviluppo. La prova quantitativa diede il seguente risultato:

Data della semina: 23 luglio — Per ogni prova gr. 5 di semi in numero di 225

Data del prelevamento	Numero dei semi germinati	$AgNO_3 \frac{N}{10}$ c. c.	HCN °/o
26 luglio	183	»	»
27 »	180	2,5	0,168
28 »	194	2,4	0,150

I fusticini dei germinanti analizzati il 26 luglio misuravano da 7 a 8 cm. di lunghezza; la prova del bleu di Prussia ebbe esito negativo; la cartina picro-sodata accennò ad un lievissimo arrossamento. I fusticini del

27 luglio misuravano da 12 a 15 cm.; quelli del giorno 28, da 15 a 20 e le riserve erano quasi esaurite.

Un'ultima esperienza fu eseguita comparando il contenuto in acido cianidrico di semi germinanti in presenza di acqua, cloruro ammonico, glucosio e glucosio-cloruro ammonico. Sebbene la germinazione sia avvenuta irregolarmente, come si può rilevare dal numero dei semi germinati, trascriviamo tuttavia i risultati ottenuti:

Data della semina: 22 luglio — Data del prelevamento: 26 luglio
Per ogni prova gr. 5 di semi in numero di 225

Trattamento	Numero dei semi germinati	$AgNO_3 \frac{N}{10}$ c. c.	HCN °/o
Acqua distillata	114	0,6	0,064
Cloruro ammonico (1 °/oo)	67	0,4	0.072
Glucosio (2 °/oo)	103	1,0	0,118
Glucosio (2 °/oo) e cloruro ammonico (1 °/oo)	127	1,3	0,124

Si osserva che la percentuale minima è data dai semi trattati con acqua pura e la massima da quelli con glucosio e cloruro ammonico insieme.

A noi sembra che le esperienze descritte in questa Nota portino un notevole appoggio all'ipotesi emessa in seguito alla ricerca dell'anno scorso, cioè che l'acido cianidrico, nei semi germinanti, si formi per sintesi, dalle sostanze non azotate e dall'ammoniaca, analogamente a quanto avviene per l'asparagina [1]. E poichè il principio in questione, negli stadî avanzati della germinazione tende a scomparire, si è indotti a ritenere che, anzichè un prodotto di scissione delle sostanze proteiche, esso debba considerarsi come il termine più semplice della loro rigenerazione.

A conferma di quanto abbiamo ora esposto, continueremo questa ricerca, prendendo in esame altre specie di semi.

[1] D. Prianischnikow e I. Schulow, Berichte bot. Ges., 28, 253 (1910).

Chimica — *Analisi termica di miscele binarie di cloruro di calcio con cloruri di altri elementi bivalenti* [1]. Nota di CARLO SANDONNINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Poco tempo fa in una Nota presentata a quest'Accademia [2] unitamente a G. Scarpa, ho esposto i risultati ottenuti esperimentando coll'aiuto dell'analisi termica alcune miscele binarie di cloruri di elementi bivalenti; quasi contemporaneamente nella Zeitschrift für anorganische Chemie, apparve un lavoro del sig. G. Hermann [3] in cui vengono trattati alcuni dei sistemi da me esperimentati e cioè $CdCl_2$ - $SnCl_2$, $SnCl_2$ - $PbCl_2$; i risultati sono perfettamente in accordo coi miei. Credo quindi opportuno riferire i risultati ottenuti per nuove miscele binarie; e precisamente quelle del cloruro di calcio coi cloruri di stronzio, cadmio, piombo e manganese, che fanno quindi parte del gruppo di miscele che già nella Nota precedentemente citata mi ero proposto di studiare, e cioè quelle tra i cloruri di Mg , Ca , Sr , Bc , Zn , Cd , $Hg^{\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$.

Lo studio che mi ero proposto per le miscele di cloruri di elementi monovalenti, iniziato assai prima che non quello dei cloruri di elementi bivalenti, è già avanzatissimo e verrà esposto quanto prima.

Le esperienze procedevano al solito modo.

I punti di solidificazione dei sali impiegati risultarono i seguenti:

$CaCl_2$	772°	$CdCl_2$	568°
$SrCl_2$	872	$PbCl_2$	495
$BaBl_2$	960	$MnCl_2$	650

Il punto di trasformazione del cloruro di bario risultò a 923°. I punti di solidificazione dei cloruri alcalino-terrosi sono in ottimo accordo con quelli già dati da W. Plato [4]: $CaCl_2 = 773.9°$, $SrCl_2 = 871°$, $BaCl_2 = 958.9°$ ed il punto di trasformazione di $BaCl_2$ a 924.5°.

Dei punti di solidificazione degli altri sali venne detto in Note a questa precedenti.

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni. La presente Nota venne trasmessa all'Accademia nel mese di agosto e fu pubblicata in ritardo per cause indipendenti dall'autore.

[2] Rend. di questa Accademia, *20*, 2° sem., pag. 61.

[3] Zeit. f. an. Chem. *71*, 257, 1911.

[4] Zeitsch. f. Phys. Ch., 58, 350, 1907.

I cloruri di calcio e di stronzio dopo fusione hanno reazione debolmente alcalina: il cloruro di bario ha reazione neutra.

1. *Il sistema* $CaCl_2$ - $SrCl_2$.

Il cloruro di calcio forma col cloruro di stronzio una serie continua di cristalli misti, le cui temperature di solidificazione presentano un minimo a circa 35 mol. % di cloruro di stronzio e a 646°. Quando tutta la massa è già solida si nota nelle curve di raffreddamento di alcune miscele un go-

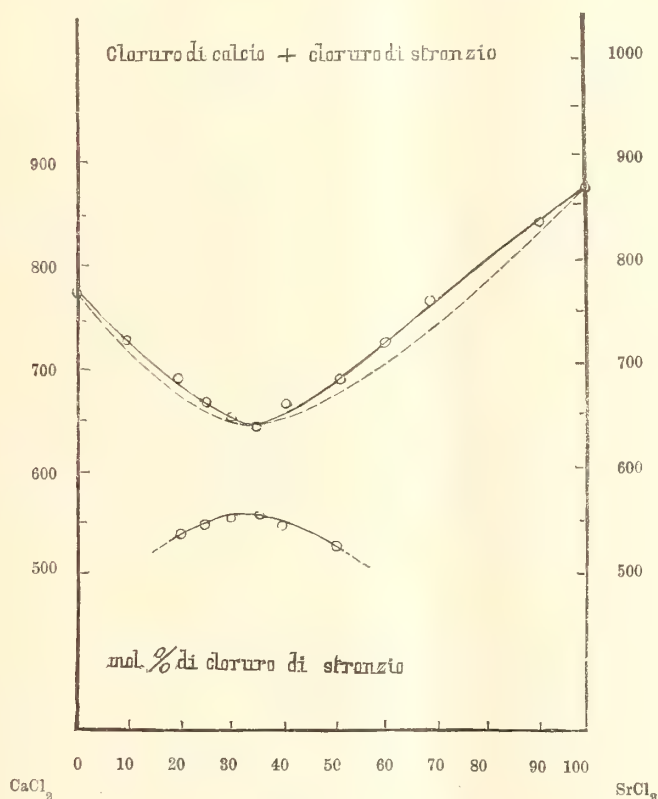



Fig. 1.

mito che è più evidente a 30 e 35 mol. % di $SrCl_2$ e che va scomparendo e diminuisce in temperatura col variare di queste concentrazioni. Siccome nessuno dei due componenti ha a questa temperatura un punto di trasformazione, lo sviluppo di calore che dà luogo a questi rallentamenti di raffreddamento devesi attribuire ad una decomposizione dei cristalli misti tra $CaCl_2$ e $SrCl_2$ non stabili col diminuire della temperatura.

TABELLA 1ª.

Molecole °/₀ di $SrCl_2$	Inizio della cristallizzaz.	Temperature di decomposiz. dei cristalli misti
0	772°	—
10	724	—
20	700	535°
25	671	550
30	662	560
35	646	560
40	668	550
50	595	535
60	730	—
70	771	—
90	842	—
100	872	—

Per le miscele più ricche in cloruro di calcio si notarono sopraraffreddamenti di fino sette gradi; vennero sempre usati dieci grammi di miscela (Tabella 1ª, fig. 1ª).

2. *Il sistema* $CaCl_2$ - $BaCl_2$.

I due componenti sono miscibili in ogni rapporto solamente allo stato liquido. Di molte miscele vennero colti i punti di cristallizzazione primaria da Ruff e Plato (v. s.). La miscela eutettica giace a 600° e a circa 35 mol. °/₀ di cloruro di bario.

TABELLA 2ª.

Molecole °/₀ di $BaCl_2$	Temperature di cristallizz. primaria	Temperature dell'arresto eutettico	Durate in secondi	Trasformaz. di $BaCl_2$
0	772°	—	—	—
10	708	575°	20°	—
20	667	593	30	—
30	615	600	70	—
35	—	600	90	—
40	620	600	60	—
50	700	600	40	—
70	810	595	40	—
90	906	596	20	—
95	940	595	15	922°
100	960	—	—	923

la temperatura di solidificazione inferiore per le miscele esperimentate da

Ruff e Plato è 590°. Il presentarsi del punto di trasformazione del cloruro di bario nella miscela a 5 mol. °/₀ di $CaCl_2$ praticamente alla stessa temperatura che pel cloruro di bario puro e il netto arresto eutettico rispettivamente a 10 e a 95 mol. °/₀ di $BaCl_2$ rendono lecito supporre l'assenza di cristalli misti, o che essi si formino in limiti assai ristretti. Vennero sempre impiegati 20 grammi di miscela (Tabella 2ª, fig. 2ª).

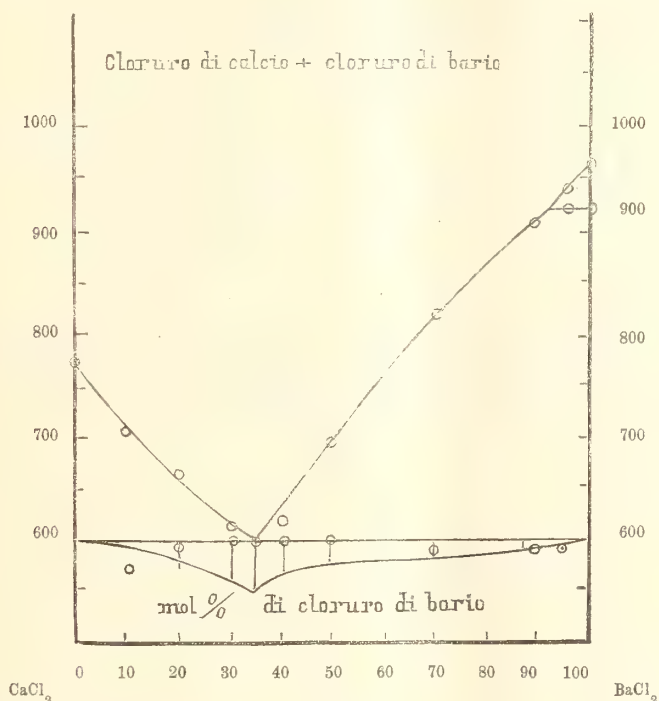



Fig. 2.

3. *Il sistema* $CaCl_2$ - $CdCl_2$.

Il cloruro di calcio forma col cloruro di cadmio una serie continua di cristalli misti le cui temperature di solidificazione presentano un minimo a circa 85 mol. °/₀ di $CdCl_9$ e a 545. Non si è potuto cogliere con esattezza la fine di cristallizzazione da 60 a 100 mol. °/₀ di $CdCl_2$.

TABELLA 3ª

Molecole % di $Cd\,Cl_2$	Inizio della cristallizz.	Fine della cristallizz.	Intervallo in gradi
0	772°	—	—
10	745	—	—
20	720	—	—
30	678	—	—
40	657	—	—
50	620	—	—
60	590	570°	20°
70	570	550	20
80	551	546	5
85	545	544	1
90	552	545	7
95	560	550	10
100	568	—	—

Vennero usati sempre 10 grammi di miscela. Fino a 300° dalle curve di raffreddamento non si rivelò nessun arresto dovuto ad un possibile smistamento dei cristalli misti (Tabella 3ª, fig. 3ª).

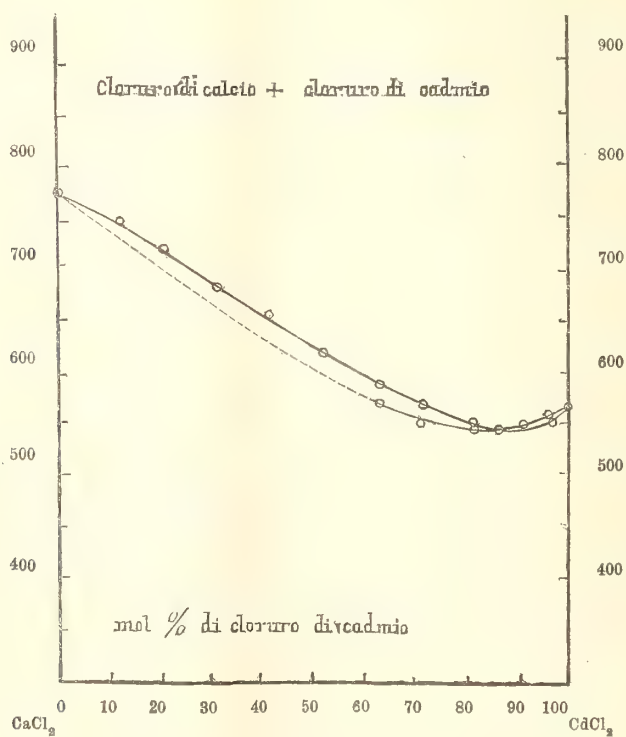



FIG. 3.

4. *Il sistema* $CaCl_2$ - $PbCl_2$.

Il cloruro di calcio e il cloruro di piombo dànno un semplice eutettico. La miscela eutettica giace a 83 mol. °/₀ di cloruro di piombo e a 468°. Vennero usati sempre 10 grammi di miscela.

TABELLA 4ª

Molecole °/₀ di $PbCl_2$	Temperature di cristallizz. primaria	Temperature dell'arresto eutettico	Durate in secondi
0	772°	—	—
10	730	458°	—
20	700	465	15″
30	670	465	25
40	630	467	40
50	608	467	80
60	570	466	100
65	545	465	110
70	500	468	130
80	490	467	150
85	477	467	170
90	485	468	60
95	489	470	15
100	495	—	—

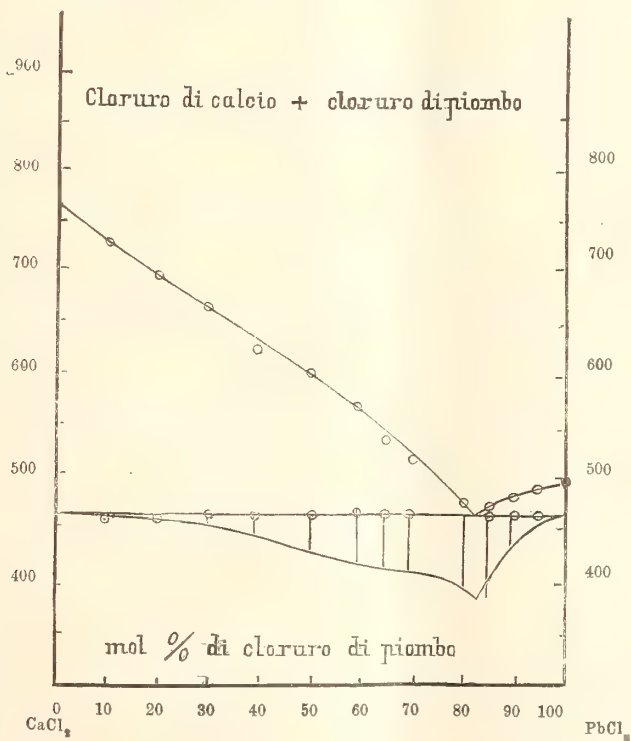



FIG. 4.

5. *Il sistema* $CaCl_2$ - $MnCl_2$.

I cloruri di calcio e manganese depositano dalle loro miscele fuse una serie continua di cristalli misti, le cui temperature di solidificazione presentano un minimo a 62 mol. % di $MnCl_2$ e a 583° circa. Oltre all' inizio ed alla fine di cristallizzazione nelle curve di raffreddamento in questo sistema, quando tutta la massa è solidificata, analogamente al sistema cloruro di calcio — cloruro di stronzio, si notano gomiti che sono più evidenti a 65 e 60 mol. % di $MnCl_2$ e che debbono essere attribuiti allo sviluppo di calore svoltosi nella decomposizione dei cristalli misti di cloruro manganoso e cloruro di calcio (Tabella 5ª, fig. 5ª).

TABELLA 5ª

Molecole % di Mn Cl	Inizio della cristallizzaz.	Fine della cristallizzaz.	Intervallo in gradi	Decomposiz. dei cristalli misti
0	772°	—	—	—
10	738	—	—	—
20	704	—	—	—
30	660	—	—	—
40	640	620°	20°	—
50	610	597	13	—
55	597	590	7	462°
60	589	583	6	470
65	588	583	5	460
70	590	585	5	—
80	616	605	11	—
90	636	624	12	—
100	650	—	—	—

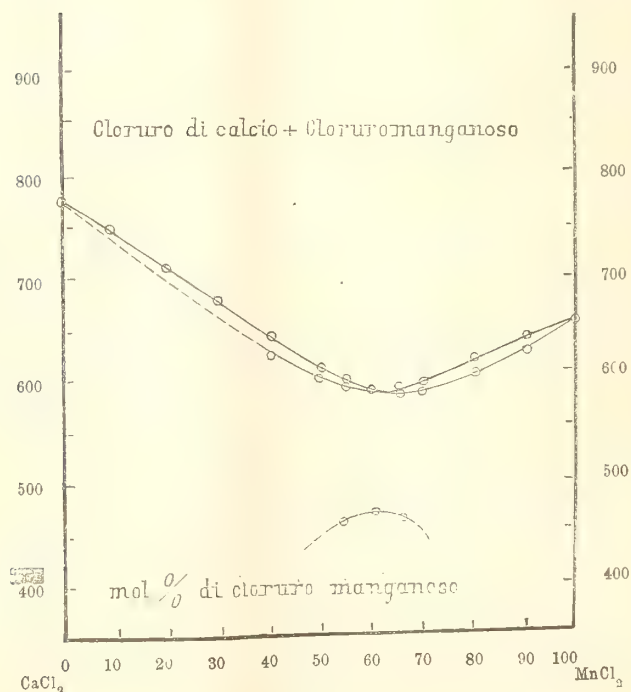



FIG. 5.

Non si potè cogliere la fine di cristallizzazione dei cristalli misti ricchi in cloruro di calcio. Vennero sempre usati dieci grammi di miscela.

Riassumendo:

Il cloruro di calcio dà col cloruro di stronzio e coi cloruri di cadmio e manganese cristalli misti, le cui temperature di cristallizzazione presentano un minimo, dà un semplice eutettico coi cloruri di bario e di piombo.

Parte delle esperienze vennero eseguite dal dott. Pier Carlo Aureggi, che vivamente ringrazio.

Chimica. — *Sull'analisi termica di miscele binarie di cloruri di elementi allo stesso grado di valenza* (¹). Nota di C. SANDONNINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

La nostra conoscenza dei casi di isomorfismo tra i composti dei diversi elementi è sinora basata quasi esclusivamente sullo studio cristallografico di essi, e sull'esame del modo in cui cristallizzano dalle loro soluzioni acquose i composti in esame.

Dopochè, per merito di G. Bruni (²) e B. Roozeboom (³), vennero studiati e fissati i varî modi di cristallizzare delle miscele fuse di due sostanze isomorfe, dalla scuola stessa di Roozeboom vennero iniziate le ricerche sulla formazione di soluzioni solide tra varî composti inorganici per fusione delle loro miscele (⁴). Si pervenne così subito a stabilire che anche quando due sali si depositano da una loro soluzione allo stato di purezza, senza dare cioè cristalli misti o dandoli in proporzioni assai limitate, per fusione delle loro miscele si può avere una ben maggiore od anche completa miscibilità allo stato solido. Uno dei primi casi di questa diversità di comportamento fu dato dalla coppia nitrato sodico-nitrato potassico.

Retgers (⁵) aveva trovato, qualitativamente, che dalle loro soluzioni si depositavano cristalli misti contenenti circa 0,5 °/₀ di un componente nell'altro; dopo qualche tempo Hissink (loc. cit.) studiando lo stesso sistema ad alta temperatura, cioè per fusione delle miscele dei componenti, trovò che in queste condizioni la miscibilità allo stato solido è di molto maggiore.

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova, diretta dal prof. G. Bruni.

(²) Rend. Acc. Lincei, 1898, 4 settembre e 24 dicembre.

(³) Ak. Wet. Amsterdam, 1898, 24 settembre.

(⁴) van Eyk. Zeit. f. ph. Ch. *30*, 430 (1899); *51*, 721 (1905); Reinders. *32*, 494 (1900); Hissink, *32*, 537 (1900); Steger, *43*, 595 (1903) ed altri.

(⁵) Zeit. f. phys. Ch., *4*, 430 (1889).

Un altro tipico esempio è dato dalla coppia cloruro sodico-cloruro potassico. Secondo le ricerche di Krickmeyer (1), i componenti si depositano puri da una loro soluzione; ma già Ostwald (2) e Beketoff (3) avevano trovato che i calori di soluzione in acqua di una data miscela fusa di cloruro potassico e sodico erano minori di quelli della stessa miscela allo stato di miscuglio intimo, ma non prima fusa; Kurnakow e Zemcżużny (4) trovarono che la miscibilità allo stato solido dei due componenti ad alta temperatura è completa.

Generalmente i cristalli misti che si formano ad alta temperatura tra sostanze, che non li dànno a bassa temperatura o li dànno in proporzioni più limitate, coll'abbassarsi di essa temperatura subiscono una decomposizione per cui i componenti si riducono allo stato di miscuglio meccanico dei due componenti puri o di cristalli misti meno ricchi di un componente nell'altro, e cioè la decomposizione ha per limite le concentrazioni massime di solubilità reciproca allo stato solido a bassa temperatura. Nell'analisi termicaqu esta decomposizione può venir notata da un rallentamento nelle curve di raffreddamento, quando però il calore di formazione dei cristalli misti è sufficientemente forte.

Conseguenza di questo è che quando due sali che cristallizzano anidri dànno tra loro cristalli misti a bassa temperatura, certamente li dànno anche ad alta, ma non viceversa.

Si vede quindi subito come sia possibile uno studio dei casi di isomorfismo tra i composti dei diversi elementi ad alta temperatura ben diverso da quello a bassa temperatura, studio che può naturalmente condurre alla conoscenza della tendenza a combinarsi dei varî composti tra di loro, offrendo così un modo assai comodo e semplice per la scoperta di composti non ancor noti, dei quali potrà esser poi interessantissimo un ulteriore studio.

Riguardo poi ancora al parallelismo di rapporti tra i varî sali per soluzione o per fusione, occorre tener presente che la maggior parte dei sali cristallizzano con acqua di cristallizzazione e che esiste isomorfismo tra sali di elementi anche molto simili, solo nel caso che quelli cristallizzino col medesimo numero di molecole di acqua, e che quindi per fusione i rapporti tra i diversi sali possono essere assai diversi che non in soluzione.

In quanto ad un parallelismo tra le miscele dei diversi sali e le leghe dei metalli da cui derivano, sono da osservarsi parecchie cose.

Anzitutto si può dire che quasi mai i rapporti tra i composti di due

(1) Zeit. f. phys. Ch., *21*, 53 (1896).
(2) Journ. f. prakt. Ch., *25*, 8 (1882).
(3) Zeit. f. an. Ch., *40*, 355 (1904).
(4) " " " " *52*, 186 (1907).

metalli corrispondono a quelli tra i metalli stessi. Da G. Herrmann [1] venne già osservato che la prima regola data da Tammann [2] per le leghe metalliche e che dice che gli elementi di un gruppo naturale nello stretto senso della parola, non dànno composti tra di loro, si può dire che si mantenga anche per le miscele di sali; ma tuttavia, come si vedrà subito, la seconda e cioè che un metallo qualsiasi o dà composti con tutti i componenti di un gruppo, o con nessuno, non vale per le miscele di sali. Inoltre, non esiste parallelismo tra la tendenza a combinarsi esistente tra i metalli e quella esistente tra i composti che da essi derivano, essendo ben noto che la valenza dei metalli nei composti metallici assai spesso non corrisponde affatto alla valenza dei metalli stessi nei loro sali.

Se si considera che sino ad ora tutte le nostre conoscenze sulla sistematica sono ricavate quasi esclusivamente dallo studio del comportamento dei sali inorganici in soluzioni acquose o nella separazione da queste, si vedrà subito quanto debba essere importante l'ottenere un quadro sistematico e possibilmente completo dei loro rapporti ad alta temperatura.

Da circa un anno ho cominciato una ricerca sistematica dei rapporti non solo tra i composti di elementi di uno stesso gruppo naturale, ma tra i composti di tutti gli elementi aventi stabili composti allo stesso grado di valenza.

Gli elementi che meglio si prestano sono i monovalenti ed i bivalenti, come quelli che dànno stabili composti allo stesso grado di valenza, e come loro composti più stabili, i cloruri.

Degli elementi monovalenti io ho sinora preso in considerazione i sette cloruri di litio, sodio, potassio, rubidio, rame (rameoso), argento, tallio (talloso). Delle ventun coppie possibili di questi cloruri, sette vennero già esperimentate da Kurnakow e Zemcžužny (loc. cit.), da Zemcžužny [3] solo e da questi con Rambach [4]. Le quattordici rimanenti furono studiate da me. I risultati di sette e precisamente NaCl - CuCl, KCl - CuCl, AgCl - CuCl, TlCl - CuCl [5]; LiCl - AgCl, LiCl - CuCl, NaCl - AgCl [6] vennero già esposti in Note precedenti. Per le sette coppie rimanenti il lavoro esperimentale è già terminato e verrà ben presto pubblicato. Credo opportuno riunire sin d'ora a grandi linee i risultati di questi con quelli già ottenuti ed esposti

Nella tavola I sono riportati i risultati per tutte le ventun coppie possibili tra i sette cloruri degli elementi citati, ottenuti da me e da Kurnakow, Zemcžužny e Rambach; le coppie esperimentate da questi ultimi sono se-

(1) Zeit. f. an. Ch., *71*, 257 (1911).
(2) » » » » *49*, 113 (1906); *55*, 289 (1907).
(3) Zeit. f. an. Ch., *57*, 266 (1908),
(4) » » » » *65*, 403 (1910).
(5) Questi Rendiconti, *20*, 1° sem., 457 (1911).
(6) » » » » 758 (1911).

gnate con asterisco. Per questa tavola valgono le stesse indicazioni date da G. Bruni nel suo *Feste Lösungen u. Isomorphismus*, nella tavola delle leghe metalliche:

V = eutettico semplice
X X = cristalli misti con lacuna.
X—X = cristalli misti in ogni rapporto.
0 X = cristalli misti da una sola parte.

Quando il segno dell'eutettico sta sotto a quello dei cristalli misti, indica che questi ultimi, formantisi dalla massa fusa, si scindono per raffreddamento. Quando una data coppia di sali dà origine ad uno o più composti vengono date le formule che loro spettano.

TAVOLA I.

	Na Cl	Cu Cl	Ag Cl	K Cl	Rb Cl	Tl Cl
Li Cl	* X — X	X X	X X	* V	* V	V
Na Cl		X X	X — X	* X — X V	* V	V
Cu Cl			X X	$2KCl \cdot CuCl$	$2RbCl \cdot CuCl$ $2RbCl \cdot 3CuCl$	$2TlCl \cdot CuCl$
Ag Cl				* V	V	$2AgCl \cdot 3TlCl$
K Cl					* X — X	X — X
Rb Cl						X X

Per quanto riguarda i rapporti di isomorfismo tra i cloruri degli elementi considerati, tralasciando per ora il gruppo degli alcalini già completamente trattato da Kurnakow e da Zemcžužny, si deve subito notare come il cloruro di litio dia col cloruro di sodio e con tutti gli altri cloruri del sot-

togruppo cristalli misti dei varî tipi e non mai composti, seguendo così la prima regola già citata di Tammann.

È pure evidente una grande analogia del cloruro talloso coi cloruri di rubidio e potassio; la solubilità allo stato solido tra questi se non è sempre completa, tuttavia è grandissima, mentrechè il cloruro talloso dà semplici eutettici coi cloruri di sodio e di litio. Il comportamento dei tre cloruri di potassio, di rubidio e talloso, coi cloruri degli elementi del sottogruppo del sodio, dimostrano come per i sali non valga la seconda regola di Tamman: così per esempio, il cloruro potassico dà con quelli cristalli misti od eutettici semplici e solamente col cloruro rameoso dà un composto. Analogo è il comportamento del cloruro di rubidio.

In quanto poi alla tendenza a combinarsi, occorre subito notare che pel sistema cloruro potassico-cloruro d'argento non sono rivelabili alla analisi termica i composti che indubbiamente esistono in soluzione, come lo dimostrano le misure di solubilità [1]; anche per il sistema cloruro di rubidio-cloruro d'argento non è rivelabile all'analisi termica alcuna specie di composti, mentrechè dal Wells [2] venne, per via umida, preparato un composto $2\,CsCl \cdot AgCl$. È pure interessante il fatto che mentre all'analisi termica non si rilevano questi composti, si rivela benissimo un composto tra cloruro di argento e cloruro talloso della composizione $2\,AgCl \cdot 3\,TlCl$.

Sulla costituzione di questo composto, naturalmente l'analisi termica non può dirci nulla; ma dato che esso corrisponda ai complessi che si ammettono tra i cloruri alcalini ed il cloruro d'argento, nei quali complessi $Ag^{\cdot}$ debolmente elettroaffine entra nella parte neutra della molecola, è da notarsi il fatto che essendo $K^{\cdot}$ e $Rb^{\cdot}$ più fortemente elettroaffini di $Tl^{\cdot}$, i complessi del cloruro d'argento coi due primi dovrebbero essere molto più stabili che non con quest'ultimo.

Sempre riguardo alla tendenza a combinarsi, dalla tabella si vede chiaramente l'analogia di comportamento dei cloruri di potassio, rubidio e talloso col cloruro rameoso. Il composto tra cloruro potassico e cloruro rameoso era stato preparato anche per via umida [3], non erano noti quelli del cloruro rameoso coi cloruri di rubidio e di tallio. Per i composti tra i cloruri di rubidio e il cloruro rameoso si trovò perfetta identità tra i composti rivelati dall'analisi termica e quelli da me stesso preparati per via umida, come esporrò in una delle Note seguenti.

Riassumendo, si vede in complesso che i risultati ottenuti stanno bene in accordo col sistema periodico. Infatti, osservando bene il quadro (tav. I), si scorge subito che i sette elementi considerati possono essere divisi in due

[1] Abegg. Handb. d. an. Ch., II, 1, 679; Zeit. f. an. Ch. *20*, 477.
[2] Zeit. f. an. Ch. *2*, 301 (1892).
[3] Mitscherlich, Ann. d. Ch. Phys., *73*, 384 (1840).

sottogruppi: il primo comprende il litio e i tre elementi della serie pari sodio, rame, argento; il secondo gli elementi delle serie dispari: potassio e rubidio, ed inoltre il tallio che ha con questi strette analogie: con questi ultimi starebbe senza alcun dubbio il cesio, che non venne esperimentato a causa del costo eccessivo dei prodotti [1].

In realtà, le sei miscele binarie formate dai cloruri dei quattro elementi del primo sottogruppo dànno luogo a cristalli misti in tutti i rapporti o in rapporti assai larghi.

Invece delle dodici coppie che si ottengono combinando i quattro elementi del primo sottogruppo coi tre del secondo, una sola dà cristalli misti: quella cloruro potassico-cloruro sodico, cristalli misti che si distruggono a bassa temperatura; le altre undici, o dànno semplici eutettici, o composti ben definiti.

Di taluni di questi elementi furono studiate le miscele di altri sali e specialmente dei nitrati dalla scuola di Rooseboom (ll. cc.), e dei solfati da R. Nacken [2] e da altri. Per questi sali però non si hanno dati tanto completi da poter trarre conclusioni generali.

Infatti, pei cloruri furono studiate tutte le ventun coppie possibili; pei solfati e pei nitrati, togliendo i sali rameosi, solo quindici miscele binarie sono possibili. Di esse furono pei solfati sperimentate solamente sei e precisamente quelle che si formano coi quattro solfati di litio, sodio, potassio, argento, e per i nitrati pure sei e cioè quelle costituite dai nitrati di sodio, potassio, argento e tallio.

Per quanto si può ricavare dalle conoscenze attuali si ha sufficiente concordanza fra le tre serie, soprattutto tra cloruri e solfati. Solo si ha in questi ultimi maggior tendenza a dare cristalli misti in dipendenza, forse, della loro più elevata temperatura di fusione.

II. *Elementi bivalenti.*

Degli elementi bivalenti vennero presi in considerazione le coppie tra i cloruri di calcio, stronzio, bario, cadmio, mercurio (mercurico), stagno (stannoso), piombo, manganese (manganoso); i risultati vennero già in parte esposti in Note di questi Rendiconti da me [3] e unitamente a G. Scarpa [4] e precisamente le coppie di questi cloruri col cloruro rameoso, e di $MnCl_2$ con $CdCl_2$, $SnCl_2$, $PbCl_2$, e le coppie tra $SnCl_2$ e $CdCl_2$ e $PbCl_2$. Conviene

[1] Mi propongo però di studiare il sistema CuCl-CsCl per vedere se la tendenza a dare composti complessi che sembra aumentare dal potassio al rubidio, si mantenga anche pel loro omologo superiore.

[2] N. Jahb. f. Min. g. u. P. *24*, Bb (1907)

[3] Questi Rend., *20*, 2° sem., 496 (1911).

[4] *20*, 2° sem., 61 (1911),

ricordare come non tutte le ventotto coppie possibili tra gli otto cloruri degli elementi citati possono essere sperimentate o perchè i componenti reagiscono tra di loro (per es. le coppie $SnCl_2$ - $HgCl_2$), o per la troppa dissomiglianza dei rispettivi punti di fusione, e precisamente quando il punto di fusione di uno supera di molto il punto di ebollizione dell'altro ($HgCl_2$ - $BaCl_2$, $HgCl_2$ - $SrCl_2$, $SnCl_2$ - $BaCl_2$ ecc.). In quest'ultimo caso, quando fu possibile, si ricorse a coppie di altri sali alogenati, così, per es., vennero esperimentate le coppie $HgBr_2$ - $PbBr_2$ ed HgI_2 - CdI_2.

Una tavola riassuntiva, come per le coppie di cloruri monovalenti, renderà più facilmente visibili i risultati ottenuti dal lavoro sinora eseguito:

TAVOLA II.

	S_2Cl_2	$BaCl_2$	$CdCl_2$	$HgCl_2$	Su Cl_2	$PbCl_2$	$MnCl_2$
$CaCl_2$	X — X V	V	X — X	▨	▨	V	X — X V
S_2Cl_2		X — X	V	▨	▨	X — X	V
$BaCl_2$			V	▨	▨	X — X	composto ?
$CdCl_2$				X — X (joduri)	V	V	X — X
$HgCl_2$					▨	V (bromuri)	▨
Su Cl_2						X — X	V
$PbCl_2$							V

N. B. — Le caselle tratteggiate indicano le coppie di sali che non poterono esser sperimentate per incompatibilità chimica o fisica (vedi sopra) dei loro componenti.

Anche per questi sali non è possibile applicare la seconda regola già citata di Tammann; infatti, il cloruro manganoso dà solamente col cloruro di

bario un composto, del quale non si potè stabilire la composizione colla analisi termica.

Dall'esame della tavola II risultano subito evidenti la quasi nulla tendenza a combinarsi dei varî cloruri tra di loro e i varî casi di isomorfismo dei quali verrà poi detto in Note successive, quando il quadro potrà essere reso più completo, aggiungendo ai sali già studiati i cloruri di magnesio e zinco.

Chimica-fisica. — *Risposta a una critica del sig. A. Mazzucchelli: « A proposito di uno studio recente su l'indice di rifrazione dei miscugli binari »*. Nota di F. Schwers, presentata dal Socio R. Nasini.

In un recente fascicolo della R. Acc. dei Lincei [1], il sig. Mazzucchelli ha fatto una critica d'una parte del mio lavoro pubblicato recentemente sulla densità e l'indice di rifrazione dei miscugli binari [2]; secondo lui, la relazione che ho mostrato esistere tra i cambiamenti della densità e quelli dell'indice dopo mescolanza di due liquidi si poteva prevedere e non è altro che il risultato casuale d'una compensazione algebrica.

Per la facilità del lettore, voglio seguire il Mazzucchelli passo a passo nella sua critica. In una nota in fondo alla pagina 753, l'autore crede che io abbia impiegato una formula differente da quella indicata per calcolare la « contrazione dell'indice » per i miscugli d'acqua e d'alcool. Questo è semplicemente il risultato di qualche errore di calcolo a proposito dei quali ho del resto pubblicato una rettificazione; egli non doveva ignorarlo, poichè è comparsa nello stesso fascicolo in cui è comparsa la seconda parte del mio lavoro [3]. La formula proposta dal Mazzucchelli per calcolare l'indice teorico, cioè $n_s(p_1 + p_2) = n_1 p_1 + n_2 p_2$, corrisponde graficamente a una linea retta congiungente i punti rappresentanti gli indici dei prodotti puri; e corrisponde alla formula esatta cioè

$$n_v = \frac{p_1 + p_2}{\frac{p_1}{n_1} + \frac{p_2}{n_2}}$$

solamente nel caso particolare, in cui l'indice sia lo stesso per le due sostanze, ed è tanto più inesatta quanto più gli indici sono differenti. E bene possibile — come lo fa osservare il Mazzucchelli — che questa formula si

(1) 1911, 752.
(2) Journ. Chim. phys., 1910, 630-696; e 1911, 15-100.
(3) Journ. Chim. phys., 1911, 197.

presti meglio al calcolo algebrico, ma ciò è tanto più spiacevole, perchè non corrisponde, come la mia, all'osservazione nel caso di due liquidi che si mescolano senza contrazione o dilatazione.

Ma il rimprovero principale che m'è stato fatto, è di considerare solamente i *pesi* nella formula colla quale calcolo l'indice teorico, senza tener conto della densità (pag. 754). A questo proposito, dirò che l'indice — come la densità — è funzione d'un certo numero di variabili indipendenti (pressione, temperatura, pesi delle sostanze nel caso d'un miscuglio) e che si può sempre esprimerlo indipendentemente di qualsiasi altra costante fisica. È dunque logico di calcolare l'indice teorico con dati nei quali non interviene alcun'altra costante, come è sempre stato trovato logico di calcolare la densità teorica con una formula nella quale non figura altra costante fisica che la densilà. Nel caso dell'indice, come nel caso della densità, si rapporta la costante al *peso*, che è la sola misura costante, indipendente dalle proprietà fisiche e che, come tale, conviene perfettamente. Solamente dopo che si sono calcolate in $^0/_0$ da una parte le variazioni della densità, dall'altra quelle dell'indice, si possono comparare queste tra loro e determinare il loro rapporto; ma non mettendolo in una stessa formula, nella quale naturalmente le variazioni dell'uno saranno più o meno compensate dalle variazioni dell'altro.

Nello stesso paragrafo, il Mazzucchelli dice che le formule di Gladstone e di Lorentz esprimono appunto, in modo più o meno esatto, le relazioni che legan fra loro densità e indice, quando si faranno variare queste grandezze cambiando la pressione o la temperatura [1]. Per ciò che riguarda le variazioni per azione della temperatura, dirò che se la formula di Gladstone $\frac{n-1}{d}$ o quella di Lorentz $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$ o qualsiasi altra restano abbastanza costanti a tutte le temperature, questo vuole solamente dire che le variazioni del numeratore e quelle del denominatore si compensano in un modo più o meno esatto nell'intervallo d'un centinaio di gradi. E tanto è vero questo che molte altre formule proposte per esprimere le relazioni fra densità e indice dànno risultati non solamente dello stesso ordine, ma ancora migliori, come la formula empirica di Eykman $\frac{n^2-1}{n+0.4}\,\mathrm{VM}$.

Ma considerando le variazioni prodotte per cambiamento di temperatura sotto un nuovo punto di vista, mostrerò in una prossima Nota che, anche in questo caso, il rapporto tra le variazioni della densità e quelle dell'indice è una caratteristica per ciascuna sostanza e che questa grandezza varia nelle serie omologhe secondo leggi regolari.

[1] Parlerò dopo dell'influenza della pressione.

Tra parentesi, mi permetto anche di fare una piccola osservazione a proposito di un'espressione abbastanza curiosa impiegata dall'autore; egli dice che il volume d'una mescolanza può essere differente di quello della somma dei componenti, senza che vi sia bisogno di supporre qualsiasi influenza chimica o « fisica » che le due sostanze esercitano fra loro. Eppure mi sembra che — anche eliminando l'ipotesi di un'azione chimica — il cambiamento di volume (o di un'altra proprietà) risultante dalla mescolanza non è niente altro che un fenomeno *fisico*, come per una sostanza pura, il cambiamento di volume sotto l'influenza della pressione e della temperatura è egualmente un fenomeno *fisico*.

Per ciò che riguarda la formula di Schrauf, che è l'applicazione ai miscugli della formula di Gladstone, ripeterò ciò che ho detto di quest'ultima: che la *rifrazione specifica* (o molecolare) della mescolanza è *più o meno* eguale alla somma delle rifrazioni specifiche dei componenti. Ma io mi sono occupato di rifrazione specifica solamente nella parte storica, e solamente per dire che questa grandezza non può essere di alcun soccorso per trovare il rapporto esistente fra le variazioni di densità e quelle dell'indice. Anzi non capisco come il mio contradittore può comparare una tale formula di miscuglio coll'espressione che ho stabilito tra la contrazione della densità d'una parte e la contrazione dell'indice dall'altra. La sola formula colla quale si potrebbe confrontare è l'espressione di Pulfrich

$$\frac{d - d_v}{d}\,\alpha = \frac{\mathrm{N} - \mathrm{N}_v}{\mathrm{N}};$$

essa differisce dalla mia,

$$\frac{d - d_v}{d} = \mathrm{A}\,\frac{n - n_v}{n}$$

perchè ho considerato l'indice direttamente osservato e non l'indice diminuito dell'unità; un'altra differenza è che n_v, l'indice teorico, l'ho calcolato con una formula nuova, dove, oltre l'indice, entrano solamente i pesi delle sostanze mescolate e non la densità, come nell'espressione di Pulfrich. In conseguenza della confusione deplorevole in cui è caduto il Mazzucchelli su questo punto, la critica da lui fatta a tale proposito perde ogni valore.

A proposito della formula di Schrauf, il Mazzucchelli dice che nel caso limite in cui una delle sostanze è $= 0$, essa ricade nella formula di Gladstone, di cui si è sempre riconosciuto il buon accordo con le esperienze, mentre secondo la mia formula, l'indice non verrebbe a variare. Non si può trattare evidentemente della mia espressione $\frac{d - d_v}{d} = \mathrm{A}\,\frac{n - n_v}{n}$, poichè non è il caso di eliminare una delle sostanze; l'autore fa dunque allusione

alla mia formula per calcolare l'indice teorico, ossia $n = \dfrac{p_1 - p_2}{\dfrac{p_1}{n_1} + \dfrac{p_2}{n_2}}$. Se si elimina una delle sostanze, per esempio p_2, la formula diviene $n_v = n_1$: questo è perfettamente naturale, e si ha nello stesso modo che la formula per la densità teorica $d_v = \dfrac{p_1 + p_2}{\dfrac{p_1}{d_1} + \dfrac{p_2}{d_2}}$ diviene $d_v = d_1$. Del resto mi domando invano come una sostanza unica potrebbe cambiare d'indice o di densità, allorchè non si aggiunga nessun'altra sostanza e che non si cambia niente alle condizioni di pressione o di temperatura. Questa mia formula per calcolare n_v si può evidentemente confrontare solamente con un'altra formula per il calcolo di n_v, dunque *in nessun caso con la formula di Schrauf*; questo autore non ha mai proposto una espresione pe n_v, per la ragione molto semplice che ammetteva precisamente l'esattezza della sua formula

$$\frac{N-1}{D}(p_1 + p_2) = \frac{n_1 - 1}{d_1} p_1 + \frac{n_2 - 1}{d_2} p_2 ,$$

espressione nella quale si introducono solamente le costanti fisiche *osservate* delle due sostanze e della loro mescolanza. Per essere esatto, il Mazzucchelli doveva dimostrare che la mia formula per n_v era meno buona che le altre espressioni per n_v, per esempio che l'espressione di Pulfrich

$$N_v = \frac{N_1 v_1 + N_2 v_2}{v_1 + v_2} .$$

Ma è chiaro che se $v_2 = 0$, anche questa diviene $n_v = n_1$, cosa che si poteva prevedere per le ragioni sopra dette; sarà lo stesso per tutte le espressioni analoghe e per tutte le formule che si possono dedurre. Si vede dunque che questa obiezione è non solamente introdotta poco a proposito dal Mazzucchelli, ma che s'applica egualmente alle espressioni da lui adottate.

Seguirò l'autore nella sua critica, adottando egualmente l'ordine inverso di quello tenuto da me, e parlando prima di tutto dell'influenza della pressione sulle sostanze pure. A questo proposito, farò qualche osservazione che mi sembra importante:

1) Trascrivendo la mia formula, $\dfrac{d - d_v}{d} = A \dfrac{n - n_v}{n}$, l'autore sostituisce la considerazione del volume a quella della densità. In sè, la cosa non ha importanza, ma allora la formula diviene

$$\frac{v - v_1}{v} = A \frac{n - n_v}{n}$$

ossia

$$\frac{v_1 - v}{v_1} = A \frac{n_1 - n}{n},$$

ma in nessun caso

$$\frac{v - v_1}{v} = A \frac{n_1 - n}{n},$$

come la scrive il Mazzucchelli. Lo stesso cambiamento di n in n_1 deve farsi nelle formule seguenti dedotte dalla principale.

2) Con questo cambiamento di densità in volume, l'autore ha fatto un errore grave. Vedendo che il *volume diminuisce* mentre l'*indice aumenta* sotto l'influenza della pressione, il Mazzucchelli crede che mi sono sbagliato parlando d'una « contrazione » anche per l'indice di rifrazione. Ma intendiamoci bene: comprimendo un liquido, la *densità aumenta* o *l'indice di rifrazione aumenta*; posso dunque permettermi di dire che la densità e l'indice si sono « contratti » sotto l'influenzn della pressione e posso esprimere in $^0/_0$ la grandezza della contrazione dell'una o dell'altra di queste costanti [1]. Non sarebbe il caso d'insistere molto se si trattasse solamente d'una discussione di parole, ma qui il caso è più serio: il mio contradittore presenta il ragionamento da me fatto come se avessi osservato una diminuzione d'una costante (volume) e un aumento dell'altra (indice), mentre la pressione fa sempre variare la densità e l'indice nello stesso senso. E la *densità* d che si deve comparare all'*indice* n, che è la densità dell'etere intramolecolare; se si considera il volume $\frac{1}{d}$, bisogna allora comparare con $\frac{1}{n}$, che sarebbe il « volume dell'etere ». Il Mazzucchelli ha la bontà di non tener conto di ciò che crede una « svista » da parte mia; deploro di non poter fare lo stesso verso lui.

3). Più innanzi, l'autore dice: « Trattandosi di pressioni poco elevate, si può porre approssimativamente $v_1 = v$. Ma vediamo: questa pressione di 10 atmosfere che io ho adoperato pei calcoli è *assolutamente arbitraria* e questo importava peco, poichè la grandezza della pressione è senza effetto sul valore di A [2]. Facendo i calcoli supponendo 50, 100 o 1000 atmosfere, è bene evidente che in tutti i casi A è la stessa, eppure allora non si può

[1] L'espressione « contrazione dell'indice » è stata introdotta da Pulfrich e l'ho adottata perchè mi pareva molto conveniente.

[2] È possibile che, se si trattasse di pressioni molto grandi, si troverebbero variazioni nel valore di A; ma non lo si può dire, poichè il fatto non è ancora stato verificato. So solamente che esperienze sono in corso di esecuzione a Londra a proposito di questo soggetto. Anche se i numeri assoluti non sono più gli stessi, è facile prevedere che il fatto importante rimarrà: cioè la diminuzione di A nella serie.

più dire che $v_1 = v$. D'altra parte, se si considerano coll'autore pressioni tanto deboli che le variazioni di volume siano trascurabili, è evidente che, *a fortiori*, anche le variazioni dell'indice saranno trascurabili, poichè questa proprietà varia, nei casi considerati, da 3 a 4 (in generale A) volte meno che la densità. Non occorre dimostrare che se una sostanza a una temperatura definita è sottoposta a una pressione tanto debole che continui ad occupare lo stesso volume, è impossibile calcolare, sia la variazione del suo volume, sia quelle del suo indice; in questo caso, il valore A è $\frac{0}{0}$.

Parlando del paragone che ho fatto di un liquido e il suo prodotto di polimerizzazione, l'autore dice che nei due casi si ottiene presso a poco lo stesso valore per la rifrazione specifica. Il Mazzucchelli afferma allora che anche il volume specifico è poco diverso. Ma questa analogia nella rifrazione specifica proviene dal fatto che le *variazioni* di $n - l$ al numeratore e quelle di d al denominatore si compensano approssimativamente; ciò però non vuol dire in nessun caso che l'una o l'altra di queste costanti fisiche considerata *per sè* sia la stessa per un liquido e il suo polimero. Del resto, basta osservare che la densità dell'aldeide è 0,7799 mentre quella della paraldeide è 0,9943; la differenza è più forte ancora fra l'acetilene ($d = 0{,}381$) e il benzolo ($d = 0{,}8881$) [1]. Va da sè che le conclusioni risultando da una deduzione tanto poco giusta non si reggono in piedi.

Nella parte riguardante le miscele binarî, l'antore dice che si può dare alla formula di Schrauf la forma seguente:

$$\frac{D - D_v}{D} = \frac{N - N_v}{N - 1}.$$

Non capisco come si possa far derivare semplicemente questa formula da quella di Schrauf

$$\frac{N - 1}{D}(p_1 + p_2) = \frac{n_1 - 1}{d_1} p_1 + \frac{n_2 - 1}{d_2} p_2 ;$$

le grandezze p_1 e p_2 non possono eliminarsi. La formula attribuita a Schrauf è insomma quella di Pulfrich nella quale α è supposito uguale all'unità. La supposizione è abbastanza audace [2], ma questo non c'entra; infatti, l'autore ha fatto una confusione tra la formula di Schrauf e quella di Pulfrich: può darsi bene che la formula di Schrauf non si verifichi esattamenre quando $\alpha = 1$, e può anche darsi che si verifichi accidentalmente quando α è dif-

[1] Journ. Chim. phys., 1911, 93-94.

[2] Per i miscugli alcool etilico + sulfuro di carbonio, α oltrepassa 2 per piccole lunghezze d'onda.

ferente dell'unità. Esiste inoltre un errore fondamentale nel ragionamento del Mazzucchelli: egli s'appoggia sulla relazione di Pulfrich così generalizzata per dimostrare che si poteva prevedere la grandezza della mia costante A. La formula di Pulfrich è dello stesso ordine della mia; si potrebbe anche appoggiarsi sulla mia per dimostrare che si poteva prevedere il valore α di Pulfrich. Ciò che era da farsi era questo: partire da considerazioni indipendenti da qualsiasi formula di miscele o di contrazione e dimostrare che ho avuto torto — e perchè — di fare due cambiamenti nel secondo membro dell'equazione di Pulfrich: 1) di sostituire la considerazione dell'indice direttamente osservato n a quella del ritardo $n-1$; 2) di calcolare l'indice teorico n_t secondo una formula nella quale non interviene la densità. Questa dimostrazione non è stata fatta.

Del resto, ammesso anche il fatto che — secondo l'autore — la grandezza A si potrebbe più o meno prevedere, ciò non toglie niente alla sua regolarità e alle leggi generali che ho potuto dedurre dall'esame di una quarantina di mescolanze acquose. Infatti, la formula (4) dell'autore, ossia

$$1 - \frac{N_0 - 1}{N - 1} = A\left(1 - \frac{N_s}{N}\right).$$

non è simmetrica, come pretende il Mazzucchelli, poichè abbiamo al denominatore del secondo membro l'indice osservato N e al denominatore l'indice diminuito dell'unità $N-1$; è dunque evidente che se N varia, queste variazioni si faranno sentire differentemente nel primo e nel secondo membro. A proposito dello stesso paragrafo (in fondo alla pagina 756), farò altre tre osservazioni:

1) L'indice di rifrazione non è « la grandezza più irregolarmente variabile » in una mescolanza; la curva che unisce fra loro gli indici osservati ha un comportamento regolare senza singolarità, come nel caso della curva di densità;

2) Il fatto che questa curva può attraversare un massimo o minimo intermedio è casuale e dipende dalla grandezza degli indici dei corpi mescolati; ciò si osserva tanto più facilmente, quanto più questi indici sono vicini (caso dei miscugli: alcool metilico + acqua) e tanto meno quanto più sono differenti;

3) *Coeteris paribus*, le curve di densità presenteranno più facilmente un massimo u un minimo che le curve dell'indice, poichè per la densità, la differenza colla curva teorica è parecchie volte più grande (in generale A volte) più grande che nel caso dell'indice.

Continuando nel suo ragionamento, il Mazzucchelli dice che, facendo diverse supposizioni, si ottiene $A = \frac{N}{N-1}$, cioè che nel caso limite, la

grandezza A per un miscuglio deve essere la stessa che la grandezza A per un liquido puro. A questo farò le obiezioni seguenti:

1) Questa conclusione suppone che l'indice di rifrazione delle sostanze in mescolanza sia sensibilmente lo stesso, ciò che non è vero in molti casi, particolarmente per le sostanze cicliche miste coll'acqua, e ancora meno per certi miscugli non acquosi, a proposito dei quali farò prossimamente una pubblicazione;

2) La sola serie organica studiata dal punto di vista dell'influenza della pressione è la serie degli alcoli monovalenti; risulta da questa che si può fare solamente un ravvicinamento tra il valore A per i miscugli e per i corpi puri, nel senso che si ha nell'uno e nell'altro caso una diminuzione quando si considerano i termini superiori della serie. Ma in nessun caso si potrebbe dedurre che i numeri siano gli stessi; colla pressione si trovano fra un termine e l'altro differenze molto più piccole (3 o 4 volte), cosicchè non si può più parlare di similitudine pei termini superiori della serie;

3) Il concetto generale del mio contradittore è che i valori di A sono in rapporto diretto colle grandezze assolute degli indici, cioè che A diminuisce quando n aumenta; basta rileggere un poco attentamente la parte del mio lavoro che tratta delle soluzioni acquose per essere convinti che questo è direttamente in contradizione con i dati sperimentali e che le particolarità costitutive (gruppi OH, ecc.) influiscono molto sul valore di A.

In realtà, il fenomeno è molto più complesso, cosa di cui non si deve meravigliarsi, poichè si tratta in un caso di un corpo puro, nell'altro di un miscuglio binario. Come esempio molto dimostrativo esporrò il caso di una mescolanza sulla quale le esperienze saranno pubblieate fra poco. Nel capitolo della compressione, ho mostrato che A è uguale a 3,867 per l'alcool etilico e a 2,243 per il sulfuro di carbonio [1]. Per le miscele di questi due liquidi, si trova come valore di A il numero *0,5*. È inutile dire che non si tratta più di un rapporto diretto; la sola cosa che resta da farsi, è di continuare le esperienze su altri sistemi binarî (e specialmente non acquosi) e sui corpi puri (per compressione).

Riguardo al caso speciale delle sostanze ionizzate, per la quale A aumenta regolarmente colla diluizione (dissociazione elettrolitica), il Mazzucchelli si riserva di fare obiezioni; credo pure bene stabilito che la dissociazione è un fenomeno di un altro ordine, secondario, deformante in un certo modo la grandezza di A; ho mostrato, appoggiandomi sui fenomeni di rifrazione e di polarizzazione rotatoria magnetica [2], che si tratta di una « distensione », di una « diluzione » dell'etere intramolecolare. Da questo

[1] Journ. Chim. phys., 1911, pp. 84 e 87.
[2] Bull. Ac. Roy. Belg., 1910, 850; Journ. Chim. phys., 1911, 351.

risulta da una parte una diminuzione dell'indice, che è insomma la densità di questa zona d'etere, e d'altra parte un aumento della rotazione magnetica, perchè questo etere diluito offre meno resistenza all'azione del campo magnetico.

Desidererei, per terminare questa risposta, insistere sul punto seguente: questo valore A risulta semplicemente dal porre in rilievo dei dati sperimentali; i numeri trovati per A costituiscono rapporti assolutamente indipendenti, non solamente da qualsiasi formula che colleghi fra loro densità e indice, ma ancora di qualsiasi teoria ottica. Essendo dunque l'espressione di *fatti d'osservazione*, è impossibile che la costanza di A sia il « risultato di una compensazione algebrica bene riuscita e degna di essere notata ». Il lasciare alla mia espressione, come fa il Mazzucchelli, niente altro che il merito di una formula d'interpolazione, sarebbe per me una consolazione realmente troppo magra: una semplice interpolazione grafica darebbe gli stessi risultati.

Geologia. — *Il Pliocene dell'isola di Citera.* Nota di B. Nelli, presentata dal Socio C. De Stefani.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Mineralogia. — *Sui minerali del giacimento di Tiriolo* (provincia di Catanzaro). II. *Minerali non prima osservati.* Nota di U. Panichi, presentata dal Socio G. Struever.

In questa nota passo all'esame di altri minerali nuovi per il giacimento di Tiriolo.

Mesolite. — Nella roccia *b* alterata, biancastra, spinellifera, si rinviene pure una sostanza in forma di graziosi coni o ventagli a struttura fibroso-raggiata, la cui lunghezza raggiunge anche tre o quattro centimetri e le cui fibre sono assai fragili per sfaldatura trasversale. Ha colore roseo, carnicino, e in alcuni punti quasi bianco. È facilmente fusibile con tranquillo ribollimento, perde acqua in tubo chiuso, è solubile in acido cloridrico con residuo di silice gelatinosa. La soluzione dà abbondante il precipitato dell'allumina.

Si tratta adunque di una zeolite. La sua lucentezza vitrea e non madreperlacea fa ritenere che non appartenga al gruppo della stilbite; l'aspetto ricorda piuttosto un termine della serie mesolite-scolecite, se non un termine del tipo più raro bergmannite-lehuntite. Eseguita l'analisi quantitativa, questa

ha mostrato che la suddetta zeolite ha la composizione di una mesolite. Ho trovato infatti:

SiO^2	45,08
Al^2O^3	24,86
CaO	8,76
Na^2O	6,02
H^2O	14,25
	98,97

Prehnite. — È da notare talvolta in vicinanza dell'epidoto, la presenza di piccole plaghe di una sostanza bianca, appena verdognola, compatta con aspetto di stearica, qua e là in masserelle mamillonari; provvista di qualche cavità tappezzata di piccolissimi cristalli appartenenti alla stessa sostanza, ma per lo più appannati, con spigoli rotondeggianti e non misurabili. L'aspetto e il comportamento al cannello e cogli acidi indicano trattarsi di prehnite, minerale che, come è noto, suole accompagnarsi coll'epidoto. Ho potuto confermare, con qualche misura goniometrica sopra alcuni pochi cristalletti provvisti di faccie discretamente piane e lucenti, che i valori angolari corrispondono a quelli della prehnite. Infatti, vi ho riscontrato le forme $\{001\}$, $\{010\}$, $\{110\}$ ed ho misurato gli angoli:

$$110 : 1\bar{1}0 = \text{circa } 80^\circ \tfrac{1}{4}$$
$$010 : 001 = \;\text{»}\; 90^\circ\text{—}$$

Brandisite. — Incluse nella stessa roccia si osservano pure delle piccole masse lamellari, bianche, o biancastre, o verdastre, più di rado verdi con macchie azzurrognole, che hanno lucentezza fra vitrea e madreperlacea, decisamente vitrea sulle superficie libere. Le lamelle hanno spesso un contorno pressochè poligonale e struttura finemente raggiata. Sono, per lo più, accatastate, o costituendo una pila di lamelle, o con disposizione a rose. Non sono flessibili, anzi sono assai fragili e si sfaldano con difficoltà. Le lamelle più bianche sono subtrasparenti, le altre opache. Alla scalfittura presentano resistenza un poco maggiore della fluorite.

Questi primi caratteri lasciano tuttavia incerti sulla esatta determinazione del minerale. Il contorno indeciso, grossolanamente esagonale, non permette nessuna misura goniometrica. La poca trasparenza richiede per l'esame ottico lamelle sottilissime, le quali si mostrano quasi inerti alla luce polarizzata; il pleocroismo non è sensibile.

La sostanza in tubo chiuso perde poca acqua, alla fiamma del cannello imbianca un poco sulle punte e così rimane senza fondere. L'acido cloridrico non la scioglie, l'acido solforico concentrato l'attacca a caldo.

L'analisi chimica ha dato per risultato:

SiO^2	22,83
Al^2O^3	43,20
Fe^2O^3 (1)	5,38
MgO	21.78
CaO	2,53
Perdita per arroventam.	3,29
	99,01

I surriferiti caratteri e l'analisi quantitativa portano a definire il minerale come brandisite, sebbene il colore, per lo più biancastro, e la debole attività ottica, non siano caratteristici della brandisite; fu peraltro già rilevato che la brandisite alterata si fa biancastra e che in essa si fa debole la birifrazione ed il pleocroismo. Quindi io ritengo trattarsi appunto di brandisite alquanto alterata: e la presenza di questo minerale non è affatto strana; anzi fa pensare alle analogie fra il giacimento di Tiriolo e quelli della Val di Fassa (Toal della Foia, M. Pesmeda, Palle rabbiose), dove pure si trova la brandisite associata coll'idocrasio, collo spinello e colla calcite sul contatto fra i calcari riferiti al trias e la sottostante roccia (sienite augitica). L'analogia poi si fa anche più evidente per il fatto che la brandisite si trova in quel giacimento associata anche con fassaite. Ora la fassaite esiste pure nel giacimento di Tiriolo, come ora dirò.

Fassaite. — Quando visitai la collezione di Catanzaro, notai subito alcuni campioni colla scritta: « Epidoto di Tiriolo ». Avutili in studio, in breve potei convincermi che in realtà non si trattava di epidoto, ma di fassaite, e fra poco lo dimostrerò.

Ho già detto sopra che epidoto di Tiriolo a struttura fibroso-raggiata fu indicato per la prima volta da Lovisato; e che io pure ne ho trovato a Tiriolo. Il Neviani poi descrisse un epidoto della stessa località colle seguenti parole (2): « Nella calcite azzurra spatica, che abbonda in questa massa calcarea, sonvi dei filoncelli ripieni di piccoli cristalli parimenti di epidoto verde, alquanto alterati, però abbastanza nitidi per poterne riconoscere due forme distinte: una di queste ha l'habitus essenzialmente prismatico, l'altra si avvicina alla forma trapeziana della selenite, e per la curvità delle faccie, meglio ancora si rassomiglia alla forma lenticolare della selenite stessa. I più grandi fra i primi cristalli raggiungono i 9 mm. di lunghezza, gli altri ne hanno appena 4 ». Non v'ha dubbio, sia dalla riportata descrizione, sia dalla indicazione dei cartellini della collezione, che questi sono appunto i cristalli da me esaminati e riconosciuti per fassaite. Mi affretto ad aggiungere che non è strano che questi possano essere stati ritenuti come epidoto, giacchè è

(1) Portato tutto a ferrico.

(2) Loc. cit., pag. 8.

nota, e l'avverte anche il Dana (1), la somiglianza fra l'epidoto e la fassaite.

A Tiriolo ho avuto la fortuna di trovare anch'io alcuni di tali cristalli, impiantati in piccole cavità della calcite *a*, la quale ivi era in contatto con la solita roccia *b* alterata.

Sono verdi (verde pistacchio, verde porro) con qualche chiazza azzurrognola; poco lucenti, assai alterati, e molto fragili. Alcune faccie sono divenute biancastre per una sostanza di aspetto steatitoso che le ricopre.

Che poi siano effettivamente di fassaite, lo mostrano anzitutto i valori angolari misurati al goniometro, i quali non corrispondono all'epidoto, ma sono invece quelli noti per il pirosseno (vedi prospetto). Nei cristalli più grossi, ad abito prismatico, abbiamo quattro faccie dominanti, che formano gli angoli rispettivamente di 87° e 93° circa, proprî della forma {110} del pirosseno: mentre nell'epidoto il solo angolo vicino a questo potrebbe essere $001:\bar{2}01 = 89°.27'$ conciliabile coll'allungamento dei cristalli di epidoto secondo l'asse *b*; ma in tale ipotesi tutti gli altri angoli non corrispondono più a quelli dell'epidoto.

Inoltre, considerati i cristalli come pirosseno, notiamo che il grande sviluppo delle faccie di {110} ed il colore verde portano a pensare che trattisi di augite verde: ora i cristalli di Tiriolo si presentano spesso geminati e la geminazione corrisponde appunto a quella descritta da v. Rath per la fassaite di Toal della Foia, cioè la geminazione secondo (100), caratteristica della varietà *Pyrgom* (2).

Anche l'esame della durezza, sebbene io non abbia avuto qui i mezzi per farne una esatta determinazione, contribuisce alla dimostrazione che qui si tratta di pirosseno e non di epidoto: infatti, l'ortose ne scalfisce in modo evidente anche le faccie più lucenti, che sono le più dure, mentre non scalfisce il vero epidoto che pur trovasi a Tiriolo. La durezza si avvicina a quella dell'apatite sulle faccie migliori; sulle altre, più o meno imbiancate, scende al disotto della durezza della fluorite.

Le forme riscontratevi sono le seguenti:

a {100}, *b* {010}, *c* {001}, *m* {110}, *z* {021}, *o* {$\bar{2}$21}, (*s* {$\bar{1}$11}), (*λ* {$\bar{3}$31})

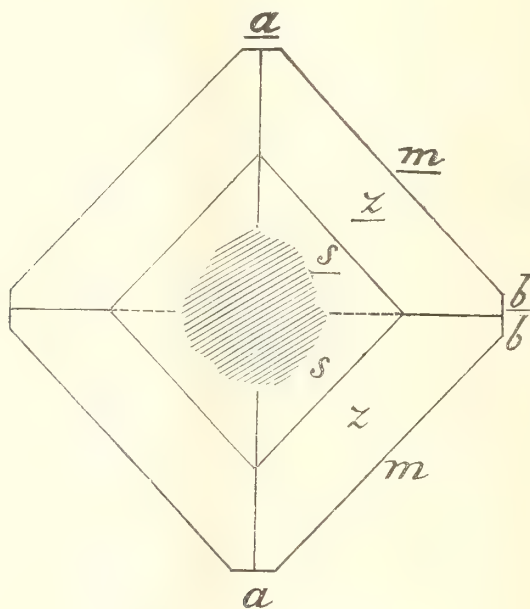
Le forme chiuse in parentesi sono inadatte a misure goniometriche.

Ecco alcune misure:

Spigoli	N.°	Valori estremi	Medie	Valori calcolati
$110:1\bar{1}0$	5	92°.32′ - 93°.12′	92°.47′	92°.50′
$021:0\bar{2}1$	3	96.59 - 97.10	97.4	97.11
021 : 100	1	—	79,30 1/2	79.36
$001:\underline{001}$	1	—	31.25	31.40
$\bar{2}21:\overline{\bar{2}21}$	2	83ca - 84.4	—	84.11

(1) Trattato del 1893, pag. 358.

(2) Zeitschr. d. Deutschen geol. Gesellschaft. Berlin 1875, XXVII, Bd. 2 Heft, pag. 381.

I cristalli ad abito prismatico, i quali, come osservò Neviani, sono in generale più grossi degli altri, presentano abitualmente la geminazione secondo (100). La differenza fra questi cristalli e quelli di Toal della Foia sta soprattutto nel poco o nessuno sviluppo della base c per i cristalli di Tiriolo. Uno solo di questi cristalli mi permise la misura angolare fra le basi dei due gemelli. Inoltre, in questi cristalli non ho mai osservato la forma $p\ \{\bar{1}01\}$ che, minimamente sviluppata, si osserva in quelli descritti da v. Rath.

Ciò peraltro non significa che detta forma manchi a Tiriolo, sia per il piccolo numero di cristalli esaminati, sia perchè in corrispondenza della forma p i cristalli di Tiriolo sogliono essere corrosi, come indica la porzione tratteggiata della figura, nella quale le linee punteggiate indicano angoli rientranti, analogamente a quanto avviene nella corrispondente figura del v. Rath. A volte la corrosione si estende alla porzione terminale di uno dei due gemelli.

I cristalli più piccoli, che al Neviani ricordano per aspetto la selenite, non si prestano che per misure angolari grossolane e non sono altro che la combinazione delle forme m, o, z, b (b assai sviluppata) corrispondente alla figura del Levy, riportata nel Trattato dell'Hintze, a pag. 1059.

Fassaite e Brandisite si trovano adunque nel giacimento di Tiriolo, ove accompagnano, sia pure in piccola quantità, i minerali qui dominanti: calcite, spinello, idocrasio, granato. Ciò, come sopra ho detto, ricorda una certa analogia di circostanze che si verifica nella parte meridionale dei M. Monzoni. Quanto alla fassaite, anche presso Traversella, a Montaieu, si trova associata

con granato, epidoto ed altri minerali, entro un ammasso composto essenzialmente di magnetite, pirosseno e calcare, intercalato nella sienite [1].

Non sarà perciò senza importanza conoscere una nuova località di questo non frequente minerale, in condizioni notevoli di paragenesi.

Se mi sarà dato di fare nuove mine, che mi procurino più copioso materiale, spero tornare in seguito ad illustrare più ampiamente i minerali del giacimento di Tiriolo.

Chimica. — *Sui nitroderivati aromatici* [2]. Nota II di R. Ciusa, presentata dal Socio E. Ciamician.

In una Nota precedente sullo stesso argomento io avevo fatto osservare che era necessario risolvere la questione se fra le due proprietà più importanti dei nitroderivati aromatici — quella di essere in solventi dissocianti dissociati e quella di fornire prodotti d'addizione — vi fosse o no una relazione [3].

Come recentemente A. Werner [4] ha fatto osservare, il trinitromesitilene, che in soluzione formica non è affatto dissociato [5] si scioglie nella dimetilanilina dietilanilina ed anilina con colorazione gialla: qualche cosa di simile io ho osservato colla difenilamina. Quest'ultima sostanza scioglie a caldo il trinitromesitilene con colorazione rosso-aranciata [6]. Tutto ciò evidentemente porta ad ammettere che il trinitromesitilene sia capace di fornire dei composti di addizione benchè assai labili. Si può concludere quindi che tra la proprietà dei nitroderivati aromatici di poter essere dissociati e quella di fornire dei prodotti d'addizione non pare vi sia alcuna relazione.

A. Werner inoltre nel suo interessante lavoro fa vedere come il tetranitrometano sia capace di fornire dei prodotti d'addizione, più o meno intensamente colorati, con tutte le sostanze che ordinariamente si addizionano ai nitroderivati aromatici, non solo, ma anche con tutte le sostanze non sature in generale [7].

Questo fatto è per la conseguenza dei prodotti d'addizione dei nitroderivati di importanza capitale, perchè il tetranitrometano non può addizionarsi

[1] Vedi Strüver, *Cenni sui giacimenti di Brosso, Traversella e Montaieu*, in appendice alla Memoria sulla pirite del Piemonte e dell'Elba. Acc. delle Scienze di Torino, 1869, pag. 43.

[2] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Bologna.

[3] Rendiconti Reale Accademia dei Lincei, vol. XVIII, 2° sem., pag. 64.

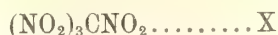
[4] Berichte, *42*, 4324.

[5] G. Bruni, Gazz. Chim. It., *30*, 2°, pp. 76, 317; *34*, 2°, pag. 479.

[6] A freddo la colorazione sparisce.

[7] A. Werner, loc. cit. Vedi anche J. Ostromisslensky, Berichte, *43*, 197.

altro che per valenze secondarie secondo lo schema

$$(NO_2)_3CNO_2 \ldots\ldots\ldots X$$

dove X rappresenta o un'amina od un idrocarburo aromatico, un idrazone, ecc. ecc.

Ciò porta a considerare i composti d'addizione dei nitroderivati alla stessa stregua dei sali complessi della chimica inorganica: in altre parole i prodotti d'addizione sarebbero i composti complessi organici [1].

Secondo quanto ho detto più sopra era naturale che io ricercassi se il tetranitrometano sia, in solventi dissociati, dissociato o no: *a priori* non si può fare alcuna previsione. Da una parte si ha per i nitroderivati l'indipendenza su ammessa tra la proprietà di addizionarsi e quella di esser dissociati; dall'altra si ha, come io ho dimostrato (l. c.) che per poter esser dissociato non è necessario nel nitroderivato la presenza di un atomo di idrogeno mobile, ma basta la presenza di un gruppo nitrico in posizione *orto* rispetto ad un altro gruppo nitrico.

Dai numeri qui sotto riportati si vede che il tetranitrometano in soluzione formica non è affatto dissociato.

C	Δ	M (K = 27,7)	Calcolato $C(NO_2)_4$
0,734	0,106	192	
1,75	0,245	198	196
5	0,625	222	

Questo fatto una volta di più porta ad una completa indipendenza fra la proprietà dei nitroderivati di addizionarsi e di poter esser dissociati.

Geografia fisica. — *Sulla geomorfologia del lago del Nahuél Huapí e della valle del Rio Negro.* Nota di G. Rovereto, presentata dal Corrisp. A. Issel.

Nel novembre dello scorso anno intrapresi un lungo viaggio di esplorazione geologica della valle del Rio Negro per incarico avutone dalla Direzione generale di irrigazione della nazione Argentina. Del risultato di tali ricerche ho già presentato ai miei capi una estesa relazione, concernente in particolar modo le osservazioni di geologia applicata, e sto ora preparando un altro scritto, destinato alla pubblicità, sulle osservazioni di geologia stratigrafica e di geomorfologia, a cui collaborerà il mio amico e collega Riccardo Ugolini per la parte petrografica. In questa Nota preliminare do ora un breve

(1) Vedi a questo proposito H. Ley, Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution, pag. 56. Leipzig (V. S. Hirzel) 1911. A Werner, loc. cit., pag. 4327.

cenno di alcune osservazioni, che credo fatte per la prima volta, intorno all'estesissimo territorio argentino, relative specialmente all'origine del lago Nahuél Huapí e dell'altipiano in cui è incisa la valle di Rio Negro.

Cominciai il mio studio dal lago del Nahuél Huapí, coll'investigare in qual modo si poteva sbarrare e ridurre quel lago ad un bacino di riserva, regolatore della portata del Rio Negro: e, come geomorfologo, rimasi subito profondamente colpito dalle anomalìe del suo contorno e dal bizzarro modellamento delle sue rive.

Per la sua superficie di km. q. 535, il lago può essere paragonato a quelli di Costanza e di Ginevra; ma per la sua forma costituisce un tipo a sè, assolutamente caratteristico, che si osserva nelle Ande meridionali, e di cui il Nahuél Huapì è l'esempio più settentrionale: a tale tipo può conferirsi il nome di *andino*.

Il lago di tipo andino ha un contorno assai irregolare, ossia è diramato in *bazos* o braccia, che ricordano i fiordi marittimi, ed ha rive articolate ed accidentate da sporgimenti di vario genere, accompagnati da isolette; frequentemente è cinto da bassi rilievi subordinati alle Ande, e modellati in modo tutto speciale, in forma cioè di gobbe, che ricordano le gibbosità del cammello (*rilievi a dorso di cammello*), oppure di schiene arcuate ed allungate come quella di un cetaceo (*rilievi a dorso di cetaceo*). In complesso, si potrebbe paragonare ad un grande lago alpino, provvisto di fiordi norvegesi, diramanti da esso con frazionamento insulare e peninsulare paragonabile a quello di alcuni laghi svedesi o finlandesi.

A nord del lago di Nahuél Huapí, dal 40° al 39° di latitudine meridionale si hanno invece i laghi di tipo alpino normale, ossia allungati secondo una valle preesistente.

Questa distribuzione topografica della foggia dei laghi va d'accordo con il grado di sviluppo che ebbero, a seconda dei paralleli che tagliano le Ande, le diverse fasi glaciali. Durante la fase più antica, un enorme mantello di ghiaccio di tipo artico coprì la parte più meridionale del continente, e fu di proporzioni a grado a grado minori col risalire verso il nord; per modo che in corrispondenza del Nahuél Huapí già apparteneva al tipo norvegese, ossia vi era un ghiacciaio a mantello nella parte mediana della Cordilliera, dal quale si diramavano ghiacciai vallivi, occupanti le parti periferiche. Per essi, tutta la parte mediana della catena andina è levigata e piallata sino al sommo, e scolpita in *vette coniche* molto peculiari e caratteristiche; solo qualche cima assai elevata, come il Tronador (m. 3400) della parte mediana, ed altre di minore altitudine, ma situate più oltre verso la periferia, come il gruppo del Catedral, emergevano da quel mare di ghiaccio ed hanno perciò vette a foggia alpina, con pendìi diruti e creste sottili. Susseguirono altre quattro espansioni glaciali, di cui ben riconoscibile l'ultima, che fu interamente di tipo alpino.

Ora è da vedersi se il lago di tipo alpino è dovuto a questo grande sviluppo della glaciazione, e rappresenta quindi, nella serie del ciclo erosivo glaciale, una forma estremamente matura, oppure se hanno contribuito a formarlo altri attivi agenti geomorfologici: ad esempio, degli sprofondamenti; perchè, in realtà, le sue rive, così accidentate e irregolari, somigliano molto alle coste marine che conseguono da una sommersione per opera di un bradisismo discendente.

Ricordo che quando, a fine di spiegare l'origine dei laghi glaciali della Scozia, si avanzò per la prima volta l'ipotesi che essi fossero dovuti a depressioni manifestatesi in una valle preesistente, si osservò che le acque così raccolte nella valle principale avrebbero dovuto risalire nelle valli secondarie laterali, determinando perciò un tipo di lago molto diramato e articolato; ma non verificandosi ciò in quei laghi, e neppure in quelli alpini, il concetto che voleva i grandi laghi glaciali prodotti da una interclusione tettonica venne abbandonato, e rimase solo quello che fossero dovuti alla escavazione glaciale. Ma, nel caso del tipo andino, si verifica precisamente il contrario, per cui l'ipotesi fuori di proposito avanzata per i laghi di Scozia, per il lago di Zurigo, per quello di Como, potrebbe invece essere giustamente applicata ai laghi delle Ande.

Non mi pare, però, che sia ora prudente risolvere il dubbio, poichè, come si è detto, il tipo andino si può spiegare anche in altro modo: in favore dell'ipotesi della grande azione glaciale, e della maturità quindi delle forme, sta il fatto della distribuzione geografica; in favore dell'ipotesi tettonica si può osservare che quasi in corrispondenza del parallelo del Nahuél Huapí anche la costa cilena comincia a frastagliarsi per una recente sommersione; si può notare parimente che il lago trovasi su di una depressione trasversale alla catena, e che in altre regioni, dove si ebbe la glaciazione a mantello, come nella Nuova Zelanda e in Norvegia, esistono i laghi di tipo andino.

Ciò che è certamente dovuto alla grande maturità che raggiunse l'erosione glaciale, è la quasi assenza, intorno al lago, di parecchie delle caratteristiche morfologiche così frequenti, ad esempio, nelle Alpi, quali sono i circhi, le discontinuità glaciali di defluenza e di confluenza, i profili a truògolo, le deviazioni verso monte dei solchi dei rivi laterali; per modo che, a vece di vette isolate e a creste sottili, di versanti profondamente incavati, si hanno monti conici, massicci e pieni; mancano le cascate e le troncature dei pendìi, sia a scaglioni, sia a gradini: solo si osservano, più o meno accennati, alcuni triangoli frontali, dovuti però ad una delle ultime espansioni; i *brazos*, benchè con versanti molto uniti e senza anse, hanno in massima un profilo a V, e ricordano ristrette e profonde valli fluviali. Mancante in questo lago e in tutte le Ande, salvo forse una eccezione di cui dirò in altro lavoro, è pure la defluenza terminale, che si osserva più o meno evidente nei grandi laghi alpini del versante italiano.

Dal modo con cui agli archi morenici succedono, lungo il Limay, i terrazzi fluviali, sono venuto alla conclusione che l'abbassamento del letto del Rio Negro, nel semipiano postcretaceo della Patagonia, e la produzione quindi delle alte ripe lungo il fiume, abbia avuto principio sul finire della prima epoca glaciale, in un periodo fluvio-glaciale che trovò l'altipiano patagonico ridotto ad un *erg* desertico, le cui arene formano ora la cosiddetta *arenaria grigia* del Rio Negro.

Si riconosce più verso nord, nei pressi di Bahia Blanca, che tale arenaria è contemporanea al deposito del *loess* bruno, che io ritengo riferibile al quaternario più antico; per cui, in questo periodo, dal deserto del sud i venti meridionali trasportavano verso il nord quelle particelle argillose che dovevano dar luogo ad una regione *loessica*, limite, come sempre, ad una regione desertica.

Le alte ripe, o *barrancas*, del Rio Negro, incise nell'arenaria grigia, risultano posteriori a tale periodo desertico, e non risalgono quindi oltre il quaternario; esse probabilmente appartengono alla prima fase fluvio-glaciale, ma contro di esse si hanno altre ripe che costituiscono una terrazza, la quale ha la stessa altezza della morena frontale del Nahuél Huapí, corrispondente all'ultima fase glaciale, per cui questa terrazza inferiore corrisponde all'ultima fase post-glaciale.

Quindi, le fasi glaciali che lasciano le maggiori tracce sono due: la più antica e la più recente; e la loro corrispondenza alle fasi dell'emisfero settentrionale mi pare molto notevole, poichè è una riprova del moderno concetto, secondo il quale, nel quaternario i mari in più volte calarono di livello, dando luogo dovunque, e necessariamente nello stesso tempo, al fenomeno del terrazzamento, collegato a quello delle espansioni glaciali.

Tutto il territorio argentino conserva le tracce delle più irregolari *pulsazioni climatiche*, paragonabili a quelle che più o meno sotto la stessa latitudine, si osservano in Africa e nell'Asia Centrale; dovunque, nel nord come nel sud, si riconosce che cicli aridi si alternarono con cicli umidi: e ciò non solo nel quaternario, ma anche nel terziario e nel cretaceo, poichè la serie cretacea del Rio Negro, già così ben conosciuta per opera del Roth e del Keidel, consta prevalentemente di arenarie, che io credo desertiche, alternate con marne e arenarie marine e fluviali, queste ultime con tronchi di vegetali silicizzati e con resti di dinosauri. Tutto ciò, sulla morfologia e sulla costituzione geologica dell'Argentina ebbe un'influenza preponderante.

Citologia. — *Sull'origine e sull'ufficio dell'ossalato di calcio nelle piante.* Nota del dott. IOANNES POLITIS, presentata dal Socio G. BRIOSI.

I numerosi studî che fin qui sono stati fatti intorno ai cristalli di ossalato di calcio non hanno potuto risolvere l'intricata questione riguardante la loro origine ed il loro significato biologico.

Arnò Aè (1) in seguito a esperienze sul *Crataegus Oxyacantha* ritiene l'ossalato di calcio un materiale di riserva. Questo, secondo l'autore, si trasporta dalle foglie morenti nei rami e nella primavera seguente, sciogliendosi, emigra nelle giovani foglie per servire come alimento.

De Vries (2) ammette che l'acido ossalico sia un prodotto secondario degli albuminoidi, che si forma in tutte o quasi le cellule turgescenti e quivi si combina con la calce, e sostiene che l'ossalato di calcio in forma di soluzione nel succo cellulare emigra dal luogo ove si forma nelle cellule ove noi lo troviamo cristallizzato.

De Vries basa questa sua ipotesi specialmente sul fatto che nelle cellule cristallofore finora non si sono riscontrati nè amido nè zucchero, sostanze dalle quali si possono formare acidi organici.

C. Acqua (3) in opposizione alle idee del De Vries fin dal primo suo lavoro sull'ossalato di calcio, sostiene che l'ossalato di calcio è generalmente insolubile nel succo cellulare e si accumula nelle stesse cellule nelle quali fu formato.

A tale conclusione giunse l'Acqua basandosi sulla osservazione che nella *Pircunia dioica* l'eliminazione dell'ossalato dal corpo della pianta avviene, oltrechè nel modo ordinario, anche per mezzo della cuffia radicale e sul fatto che egli rilevò sperimentalmente, che i cristalli di ossalato di calcio, una volta formati nella cuffia, non vengono più ridisciolti.

Ulteriori ricerche condussero l'Acqua (4) alle seguenti conclusioni:

(1) Arnò Aè., *Ueber die Physiologische Bedeutung des* in der Pflanzen vorkommen den Oxalsauren Kalks. Flora, 1869.

(2) De Vries, *Ueber die Bedeutung der Kalkablagerungen* in der Pflanzen Landwirth. Jahrbücher, Bd. X, Heft. 1 u. 2, 1881.

(3) C. Acqua, *Contribuzione allo studio dei cristalli di ossalato di calcio nelle piante*. Annuario del R. Istituto Botanico di Roma, anno III, 1887-89.

(4) C. Acqua, *Nuova contribuzione allo studio dei cristalli di ossalato di calcio nelle piante*. Malpighia, anno III, vol. III, 1889.

« L'acido ossalico ha origine in tutte le cellule turgide dei parenchimi corticali e midollari, dove combinasi con il potassio e si getta negli spazî intercellulari, con i quali probabilmente le cellule comunicano direttamente.

« Circolando negli spazî, l'ossalato solubile può giungere in contatto con le cellule cristallofore, ovvero può arrivare a queste per le comunicazioni intercellulari indipendentemente da essi.

« Nel suo tragitto non può combinarsi con i sali di calcio, che provengono dal terreno e si diffondono tra le molecole cellulosiche della parete, perchè è protetto, nell'interno delle cellule, dall'ectoplasma; negli spazî dai rivestimenti di questi.

« Una volta giunto nelle cellule cristallofore, l'ossalato potassico s'incontrerà con il calcio, poichè le proprietà speciali dell'ectoplasma di queste cellule sono appunto tali da lasciare entrare i sali di calcio.

« Le cellule cristallofore rappresentano adunque il luogo in cui si origina l'ossalato di calcio, ma non quello in cui si forma l'acido ossalico ».

Lo stesso autore, più tardi (1), ha intrapreso nuove ricerche sull'origine dell'ossalato di calcio, sperimentando sul *Mesembryanthemum acinaciforme* Linn, e sull'*Evonymus Japonicus* Linn.

In seguito a tali osservazioni l'autore conclude che nell'*Evonymus Japonicus* le pareti delle cellule cristallofore, specie nei tessuti verdi, hanno la proprietà di accumulare i sali di calcio che si diffondono allo stato di soluzione nel corpo della pianta; che la formazione dell'ossalato calcico in questa pianta avviene nelle stesse cellule ove si trova depositato; e che in fine anche le osservazioni compiute sul *Mesembryanthemum acinaciforme* parlano in favore di questa ipotesi.

Di fronte a siffatti risultati l'Acqua insiste nella sua prima opinione contro l'ipotesi della solubilità dell'ossalato di calcio nel succo cellulare.

Schimper (2), in opposizione a tale opinione, basandosi sul fatto da lui osservato che, specialmente nelle foglie di *Symphoricarpus*, di *Alnus* e di *Crataegus*, l'ossalato di calcio formatosi in origine in forma di macle nel mesofillo, si ridiscioglie per emigrare in appositi elementi delle nervature, ammette che questo sale presenti una grande mobilità, simile a quella dei prodotti dell'assimilazione.

Il medesimo autore distingue, rispetto alle condizioni in cui si forma, tre sorta di ossalato di calcio che designa coi nomi di primario, secondario e terziario.

Quello secondario, di cui specialmente si occupò l'autore, deriverebbe principalmente dalla scomposizione del nitrato ed anche del solfato e del

(1) C. Acqua, *Alcune osservazioni sul luogo di origine dell'ossalato calcico nelle piante*. Malpighia, anno III, vol. III, 1889.

(2) A. F. W. Schimper, *Ueber Kalkoxalatbildung* in den Laubblättern, Bot. Zeit., 1888, N. 5-10.

fosfato di calcio, che provengono dal terreno. Questi si decompongono nei tessuti verdi ove si accumulano, per opera della clorofilla sotto l'influenza della luce. In seguito a tale scomposizione si ha precipitazione del calcio sotto forma di ossalato e formazione di sostanze organiche azotate.

Tale ipotesi spiega il fatto da lui osservato che nelle foglie conservate all'oscurità, in quelle clorotiche e nelle fascie incolore delle variegate abbondano i nitrati, mentre il contrario accade nelle foglie esposte alla luce solare e nelle parti verdi delle piante variegate.

Schimper inoltre ha portato le sue indagini sulla questione dell'ufficio della calce nell'economia della pianta.

Egli, in seguito a culture di mais, piselli ecc., in soluzioni ora complete ed ora prive di alcuni elementi essenziali (calce, azoto, potassa, magnesia) giunse alla conclusione che la calce sarebbe necessaria per permettere il trasporto degli idrati di carbonio o combinandosi con essi in combinazioni capaci di attraversare le membrane, o rendendo queste ultime permeabili.

Così si spiega il fatto da lui rilevato che nelle piante, coltivate in soluzioni nutritizie prive di sali di calcio, l'amido non ha facoltà di emigrare in altri luoghi e si accumula nelle stesse cellule ove fu formato.

Finalmente, secondo Schimper, la calce, dopo avere compiuto l'ufficio accennato, viene rimessa in libertà e si combina con l'acido ossalico per formare l'ossalato.

Mentre Aè', De Vries e Schimper ammettono che l'ossalato di calcio può disciogliersi ed emigrare dalle cellule in cui fu formato colla stessa facilità colla quale emigrano gli idrati di carbonio, Wehemer (¹), dopo avere ripetuto le osservazioni dello Schimper riguardanti l'emigrazione dell'ossalato di calcio, arriva a conclusioni opposte, concludendo che una tale emigrazione non ha fondamento.

Kohl (²), Palladin ed altri autori, ammettono che l'ossalato di calcio si formi durante la formazione degli albuminoidi dalle amidi col concorso degli idrati di carbonio.

Wehemer (³), in seguito all'osservazione che la presenza di una base attiva la formazione dell'acido ossalico, crede che la calce non venga assorbita dalla pianta per neutralizzare l'acido, ma probabilmente serva per concorrere alle trasformazioni chimiche che avvengono nell'ambiente cellulare. Parrebbe secondo questo autore più probabile che la formazione dell'acido

(¹) C. Wehemer, *Das Verhalten des oxalsauren Kalkes* in den Blättern von Symphoricarpus, Alnus, und Crataegus. Bot. Zeit. Nr. 9-10, 1889.

(²) Kohl, *Anatomische Untersuchung der Kalksalze und Kieselsäure* in der Pflanzen. Marburg. 1889.

(³) Wehemer, *Zur Physiologie der Kakteen.* Monatsschrift für Kakteen Kunde. Berlin, 1892.

ossàlico sia causata dalla presenza della calce, piuttosto che questa sia assorbita per neutralizzare l'acido.

Wehemer infine insiste ancora nella sua opinione che l'ossalato di calcio, una volta formato, non si discioglie e resta depositato nelle cellule in cui si è formato senza potere essere impiegato in alcuna maniera.

Tale opinione non è condivisa dal Kraus [1] il quale, con Schimper ed Aè, considera l'ossalato di calcio accumulato nella corteccia degli alberi e degli arbusti come un materiale di riserva.

G. Kraus si è indotto a questa conclusione, poichè osservò nel *Ribes sanguineum*, nel *Pirus Malus* e nella *Rosa canina*, che nella primavera, durante lo sviluppo dei germogli, una parte dell'ossalato di calcio depositato nella corteccia si ridiscioglie ed emigra verso altre parti della pianta.

Egli sostiene che quest'ossalato si scioglie lentamente negli acidi ordinarî che trovansi di solito nei vegetali e nei loro sali.

In appoggio a una tale ipotesi vengono anche le osservazioni del Wahrlich [2].

Questo autore osservò una corrosione dei cristalli nei cotiledoni dei Lupini, quando essi vengono coltivati in terreno privo di calce, e accertò che i cristalli isolati della *Tradescantia discolor* e del *Bryophyllum calicinum* si sciolgono quando queste piante vengono coltivate in substrato come il precedente. Come solvente principale dei cristalli accennati servirebbe l'acido ossalico.

Anche Frank [3] ed altri autori osservarono il fenomeno della ridissoluzione dell'ossalato di calcio che riscontrai anch'io nei tubercoli del rizoma di *Bletia hyacinthina* Ait.

Buscalioni [4] poi osservò che in molte specie vegetali in cui si formano delle druse, queste, quando si trattano con un sale di rame, dànno luogo quasi sempre alla formazione di un precipitato cuprico che si localizza nel cosidetto « nucleo organico » delle druse, posto in evidenza per la prima volta dal Sanio [5].

Un altro fenomeno che mise in luce lo stesso Buscalioni è che simili precipitati (che egli chiamò « liberi » per distinguerli da quelli inclusi nelle

---

[1] G. Kraus, *Ueber das Kalkoxalat der Baumrinden*. Bott. Cent. XLIX, pag. 181.

[2] Warlich, *Ueber Calcium-Oxalat in der Pflanzen*, Inaug. Dissert.; Marburg, 1892.

[3] Frank, *Ueber die anatomische Bedeutung und die Entstehung der vegetabilischen Schleime*. Pringsheim's Jahrb., f. Wissenschaftl. Bot. V, pag. 161.

[4] Buscalioni, *Studî sui cristalli di ossalato di calcio*. Malpighia, voll. IX-X, 1895-96.

[5] Sanio, *Ueber die in der Rinde dicot. Holzgewächse vorkomm. Krystallinischen Niederschläge, und deren Anat. Verbreitung*. Monatsber. d. Kgl. Akad. d. Wissenschaft. Berlin, 1857.

druse) si formano costantemente nei parenchimi dove avviene la formazione delle druse.

Buscalioni, dai molteplici tentativi che fece, non ha potuto risolvere la natura dei precipitati accennati, però ha notato che un dato sale di rame precipita sopra una sostanza organica e che, dalle reazioni che presenta, risulta essere mucillaggine di natura callosica o forse anche pectica.

Da ciò Buscalioni conclude che i cristalli di ossalato di calcio si originano in seno al plasma in quelle cellule ove trovansi accumuli delle mucillagini suddette.

Groom [1] ammette con Böhm e Schimper che la calce serve a neutralizzare l'acido ossalico, come velenoso per la pianta; senza calce il fenomeno dell'assimilazione verrebbe rallentato per l'accumulo di ossalato di potassio che nuoce all'anilasi.

Amar [2] è di parere contrario a tale ipotesi. Egli, in seguito ad esperienze ed osservazioni sopra un grande numero di piante contenenti cristalli di ossalato di calcio, conchiude che la calce sotto forma di nitrati, essendo necessaria alla costituzione ed al buon funzionamento fisiologico della pianta, viene assimilata fino ad una certa proporzione che varia secondo le specie; al disotto di questa proporzione essa si elimina sotto forma di cristalli di ossalato di calcio come un prodotto inutile. Da ciò l'autore deduce che la formazione di ossalato di calcio avrebbe per scopo l'eliminazione della calce superflua piuttosto che la neutralizzazione dell'acido ossalico.

Da questi cenni storici si vede quale divergenza di opinioni regna intorno all'origine e all'ufficio biologico dell'ossalato di calcio che è così ampiamente diffuso nel regno vegetale.

In un mio lavoro [3] ho esposto le ragioni che mi hanno indotto ad ammettere che la mucillaggine dei tuberi di *Orchis*, anzichè come la cellulosa, si comporti come il glicogeno.

Ivi inoltre notavo che questo idrato di carbonio si riscontra anche in altri generi appartenenti sia alle Orchidacee sia alle Bromeliacee, ove si forma costantemente nelle cellule in cui più tardi compare l'ossalato di calcio in forma di rafidi.

Di fronte a questi fatti concludevo che esiste una relazione tra glicogeno e ossalato di calcio.

Subito dopo, in un altro lavoro [4], in seguito a nuove ricerche, mettevo

(1) Groom, Ann. of. Botany, X, 1896, n. 37, pag. 91.

(2) Amar, *Sur le rôle de l'oxalate de calcium dans la nutrition des végétaux.* Annales des Sciences Nat., tome XIX, 1904, pag. 195.

(3) I. Politis, *Sulla presenza del glicogeno nelle fanerogame e sua relazione coll'ossalato di calcio* (Atti dell'Ist. Bot. di Pavia, vol. XIV.)

(4) I. Politis, *Sulla presenza di Amiloide nelle cellule cristallofore del Philodendron melanochrysum* Linden., *e del Ph. oxycardium* Schott (Atti dell'Ist. Bot. di Pavia, vol. XIV).

in rilievo che nel *Philodendron oxycardium* Schott., e nel *Philodendron melanochrysum* Linden., si forma costantemente nelle cellule, *destinate a diventare* cristallofore, una sostanza mucillagginosa che si comporta come l'amiloide. Ciò mi fece concludere che tra l'amiloide ed i cristalli di ossalato di calcio deve esistere un intimo rapporto.

Ora vediamo se tali conclusioni possono servire a portare un po' di luce sulla questione riguardante il luogo di origine e l'ufficio biologico dell'ossalato di calcio nelle piante da me studiate.

Da molto tempo Claude Bernard [1] notò che nell'amnios dei Ruminanti si trovano dei cristalli di ossalato di calcio e li considerò come un prodotto di ossidazione del glicogeno.

A questa opinione si è associato anche Errera [2] per spiegare la formazione dell'ossalato di calcio nel *Piolobolus* e in molti altri funghi dove esso si trova diffuso.

Come sopra si è detto, De Vries sostiene in appoggio alla sua ipotesi riguardante il luogo di origine dell'ossalato di calcio, che nelle cellule ove esso si trova depositato non sono stati mai riscontrati amido e zucchero, i quali possono considerarsi come materiale di formazione degli acidi organici.

Adesso però, dopo che io ho rilevato che nelle cellule cristallofore di diverse monocotiledoni si formano speciali idrati di carbonio (glicogeno, amiloide) e che esiste una relazione tra questi e la formazione dell'ossalato di calcio, credo che venga a mancare il principale argomento che De Vries porta in favore della sua ipotesi e che in opposizione ad essa si possa così concludere:

L'acido ossalico e l'ossalato di calcio hanno origine nelle cellule in cui questo sale si trova cristallizzato. L'acido ossalico proverrebbe dal glicogeno o dall'amiloide per ossidazione.

Ufficio biologico. — Seguendo lo sviluppo delle cellule rafidiofore di varie monocotiledoni, osservai [3] che esse, mentre da prima assomigliavano alle cellule vicine, poi si differenziano e diventano formatrici di speciali idrati di carbonio. Siccome questi ultimi si formano costantemente nelle cellule cristallofore suddette, ammisi, come già dissi, che fra essi e l'ossalato di calcio, che subito dopo appare in queste cellule, debba esistere una relazione e cioè che l'acido ossalico che serve alla formazione dell'ossalato, provenga dai detti idrati di carbonio. Questi si formerebbero dunque costantemente in determinati elementi per dare origine all'acido ossalico. È necessario quindi ammettere che quest'acido deve compiere una determinata funzione,

(1) Cl. Bernard. *Leçons sur les phénomènes de la vie communs aux animaux et aux végétaux*, 1878-1879, t. I, pp. 237-238.

(2) L. Errera, *L'épiplasme des Ascomycètes et le glycogène des végétaux*. Recueil de l'Inst. Bot. de Bruxelles, t. I, pag. 25.

(3) Politis, l. c.

che potrebbe essere per esempio quella di eliminare la calce superflua, come suppone Amar, o quella di formare cristalli di ossalato di calcio aventi qualche speciale ufficio biologico.

Ciò supposto credo che sia da escludersi l'ipotesi del Groom, del Böhm e dello Schimper, secondo la quale la formazione dell'ossalato di calcio avrebbe per scopo la neutralizzazione dell'acido ossalico come sostanza tossica per la pianta.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente comunica che hanno inviato ringraziamenti all'Accademia per la loro recente elezione: i Soci nazionali Angeli e Riccò; il corrispondente Tedone: i Soci stranieri: Dedekind, Hale, Larmor, Orth e Wagner.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

L'accademico Segretario Millosevich presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle inviate dai Socî nazionali Bassani, Dalla Vedova, Pascal, Taramelli; dai Corrispondenti Silvestri, Venturi; dai Socî stranieri Howard Darwin e Lacroix; e dai signori Antoniazzi e Silva, Agamennone e Cavasino, Almerico da Schio, De Angelis d'Ossat e De Toni. Fa poscia menzione dell'opera del duca d'Orléans: *Campagne arctique de 1907*; dello studio del dott. Rintaro Mori: *Japan und seine Gesundheitspflege*, e di un volume, che fa parte dei lavori della Commissione per lo studio del beri-beri, pubblicato dalla sezione giapponese.

Il Presidente Blaserna presenta il vol. II dell'insigne opera: « Corpus Nummorum Italicorum » inviato in dono da S. M. il Re: questo volume riguarda: *Piemonte-Sardegna; Zecche d'oltremonti di Casa Savoia.* L'Accademia incarica unanime il Presidente di ringraziare l'Augusto Donatore pel dono prezioso.

Il Socio Pizzetti fa omaggio a nome del'Accademico prof. Maggi, dell'opera: *Dinamica fisica* e ne parla.

CORRISPONDENZA

Aperta la seduta, il Presidente Blaserna dà il benvenuto ai Colleghi, e prima di iniziare i lavori del nuovo anno accademico, inneggia all'impresa

grandiosa e civilizzatrice che sta compiendo il nostro paese, per mezzo del suo esercito e della sua armata, nelle terre che un giorno erano dominio dell'impero romano. Mentre rammenta la parte avuta dall'Accademia nel favorire le ricerche delle nostre Missioni archeologiche nella Cireraica ed in Tripolitania e altre imprese scientifiche, invita i Socî ad acclamare alla fortuna delle armi italiane.

Il Socio PATERNÒ aggiunge patriottiche ed efficaci parole; e l'Accademia unanime delibera d'inviare telegraficamente saluti ed augurî ai nostri soldati.

E. M.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA
presentate nella seduta del 18 giugno 1911.

Averone A. — Sull'antica idrografia Veneta. Saggio. (R. Magistrato alle acque per le provincie Venete e di Mantova). Mantova, 1911. 4°.

Bassani F. e Galdieri A. — Scavo geologico eseguito a Capri. (Estr. dagli « Atti della Soc. Ital. per il progresso delle Scienze », 1910). Roma, 1911. 8°.

Bericht des Präsidenten der Br. C. über den gegenwärtigen Stand der interakademischen Hirnforschung. Leipzig, 1910. 8°.

Bouty E. — Rapport sur une mémoire de M. Ém. Schwoerer intitulé: « Les phénomènes thermiques de l'Atmosphère ». (Extr. des « Comptes rendus des séances de l'Academie des Sciences » t. 151). Paris, 1910. 4°.

Butler Ch. P. — The Spectrum of Halley's Comet. (From the « Proceedings of the R. Society » vol. 84). St. Martin's Lane, 1911. 8°.

Colonnetti G. — Sul calcolo dei sistemi continui sui piedritti elastici. (Estr. dal « Giornale del Genio Civile » an. 1911). Roma, 1911. 8°.

Colonnetti G. — Sul moto di un liquido in un canale. (Estr. dai « Rendiconti del Circolo Matemat. di Palermo » t. XXXII). Palermo, 1911. 8°.

Correspondence concerning the classification of stellar Spectra. (Repr. from the « Astrophysical Journal » vol. XXXIII). Chicago, 1911. 8°.

Fantoli G. — Ricerche inerenti al riscaldamento nelle condotte ed alla graduazione della profondità di posa con analisi e confronti delle temperature massime nella rete dell'Acquedotto Pugliese. Genova, 1911. 8°.

Fantoli G. — Sulle origini di alcune valutazioni e statistiche che riguardano l'Idrografia Lombarda. (Dai « Rendiconti del R. Istit. Lomb. di scienze lettere e arti » 1911). Milano, 1911. 8°.

Helbronner P. — Déscription géometrique détaillée des Alpes françaises. T. I. Chaine méridienne de Savoie. Paris, 1910. 4°.

Koerner W. — Ueber die Bestimmung des chemischen Ortes bei den aromatischen Substanzen. Leipzig, 1910. 8°.

Galdieri A. e Bassani F. — Scavo geologico eseguito a Capri. (Estr. dagli « Atti della Soc. Ital. per il progr. delle Scienze » 1910). Roma, 1911. 8°.

Garbasso A. — Fisica d'oggi, filosofia di domani. Milano, 1910. 8°.

Garbasso A. — I progressi recenti della Fisica teorica, sperimentale ed applicata. Milano, 1911. 8°.

Luigioni P. e Tirelli A. — Coleotteri del Lazio non citati come tali nel « Catalogo dei Coleotteri d'Italia » del dott. Stefano Bertolini. (Estr. dal « Bullettino della Società Entomologica italiana » an. XLII). Firenze, 1911. 8°.

Mc. Clean F. K. — Report of the solar eclisse expedition to Port Davey, Tasmania. May, 1910. Suffolk, s. d. 4°.

Pasquale F. — Del fulcro germinale nelle pianticelle in germinazione e della sua funzione biologica. (Estr. dal bollettino « l'Agricoltore » 1911). Napoli, 1911. 8°.

Pupovac P. — Meine Friedenszahl — numerus pacis — $\pi\ 1{\cdot}8 + \sqrt{1{\cdot}8} = 1{\cdot}8 + 0{\cdot}6\sqrt{5} = 3{\cdot}1416407864998738178455 04\ldots$; als vollwertiges Verhältnis von Kreisumfang und Durchmesser. Wien, 1911. 8°.

Sacco Fed. — Cenni di geologia applicata sull'Appennino Meridionale. (Estr. dal « Giornale di Geologia prat. », an. VIII). Perugia, 1910. 8°.

Sacco Fed. — Il gruppo dell'Argentera. Torino, 1911. 4°.

Sacco Fed. — Il Gruppo del Cenisio-Ambin-Frejus. Studio geologico applicato al progetto di una nuova galleria ferroviaria tra la Valle della Dora Riparia e la Valle dell'Arc. Torino, 1910. 8°.

Sacco Fed. — L'Appennino Meridionale. Studio geologico sintetico. (Estr. dal « Bollett. della Società Geolog. Italiana » vol. XXIX). Roma, 1910. 8°.

Sacco F. — L'Appennino settentrionale e centrale. Sunto di studio geologico. (Estr. dal « Cosmos » di Guido Cora, ser. II, vol. XIII). Torino, 1911. 8°.

Sacco F. — L' évolution sélénologique. (Extr. de la Revue « Ciel et Terre »). Bruxelles, 1909. 8°.

Schwoerer Ém. — Les phénomènes thermiques de l'atmosphère. (Extr. des « Annales de Chimie et de Physique », 8e sér. t. XXI). Paris, 1910. 8°.

See T. J. J. — Researches on the evolution of the stellar systems. Vol. II. Lynn. Mass. U. S. A. 1910. 4°.

Tirelli A. e Luigioni P. — Coleotteri del Lazio non citati come tali nel « Catalogo dei Coleotteri d'Italia » del dottor Stefano Bertolini. (Estr. dal « Bullett. della Società Entomologica italiana » an. XLII). Firenze, 1911. 8°.

Vojĕtch Safarik. — Ladislav Pračka: Untersuchungen über den lichtwechsel älterer veränderlichen sterne. V. I. Prag, 1910. 4°,

Seduta del 5 novembre 1911.

Agammennone G. e Cavasino A. — Sulla presunta periodicità dei grandi terremoti che colpiscono la costa delle Marche e delle Romagne. Modena, 1911. 8°.

Antoniazzi A. e Silva G. — Misura diretta di una influenza perturbatrice locale sulla longitudine geografica dell'Osservatorio di Padova, determinata nel 1875. (Estr. dagli « Atti d. R. Ist. Ven. di sc., lett. ed arti » t. LXX). Venezia, 1911. 8°.

Arctowski H. — La dynamique des anomalies climatiques. Contribution à l'étude des changements de la répartition de la pression atmosphérique aux États-Unis. (Odbitka z « Prac Matematyczno-Fizycznych » t. XXI). Warszawa, 1910. 8°.

Arnould V. — La machine du monde. Bruxelles, s. d. 8°.

Bargagli P. — L'opera degli insetti nella formazione dell'*Humus*: Memoria. (Estr. dagli « Atti della R. Accad. dei Georgofili » 5ª ser., vol. VII). Firenze, 1910. 8°.

Bassani F. — Sopra un Bericide del calcare miocenico di Lecce, di Rosignano Piemonte e di Malta. (Myripristis melitensis *A. Smith Woodward* Sp.) (con due tavole. (Estr. dagli « Atti R. Accad. delle sc. fis e mat. di Napoli », vol. XV, ser. 2ª). Napoli, 1911. 4°.

Battaglia M. — Alcuni fatti osservati sui conigli inoculati con trypanosoma « Nagana ». (Estr. dagli « Atti della R. Accad. Medico-Chirurgica di Napoli » 1910). Napoli, 1911. 8°.

Bellino E. e Tosi A. — Le compas azimutal Hertzien. (Extr. de « La Lumière Électrique » 1911). Paris, 1911. 4°.

Biglieri A. — La sistemazione del canale navigabile Pisa-Livorno, detto dei Navicelli. Pisa, 1911. 4°.

Borghino G. N. — Metodo generale di estrazione delle radici e di soluzione delle equazioni. Torino, 1911. 8°,

Botto A. — Soluzione geometrica del problema relativo alla duplicazione del cubo. Torino, 1911. 8°.

Calzecchi-Onest T. — Le mie esperienze

e quelle di Edoardo Branly sulla conduttività elettrica delle limature metalliche. (Estr. dai « Rend. del R. Ist. Lomb. di sc. e lett. » ser. II, vol XLIV). Milano, 1911. 8°.

Carvasino A. e Agamennone G. — Sulla presunta periodicità dei grandi terremoti che colpiscono la costa delle Marche e delle Romagne. Modena, 1911. 8°.

Chacón A. — La molécule cyclique. Une nouvelle hypothèse sur la benzène allotropie et polyméné. Montevideo, 1911. 8°.

Corpus Nummorum Italicorum. — Primo tentativo di un Catalogo generale delle monete medioevali e moderne coniate in Italia o da Italiani in altri paesi. Vol. II, Piemonte-Sardegna; zecche d'oltremonti di Casa Savoja. Roma, 1911. 4°.

Dalla Vedova G. — Filippo Porena. Necrologia. Roma, 1911. in fol.

Dalla Vedova G. — L'Oceanografia. (Estr. da « Atti della Soc. Ital. per il progr. delle scienze ». Roma, 1911. 8°.

Darwin G. H. — Scientific Papers: vol. IV. Periodic orbits and miscellaneous Papers. Cambridge, 1911, 8°.

Da Schio A. — Tavole per l'andamento annuo della temperatura di Vicenza tratte dal quarantennio 1866-1905: con una tavola grafica. (Estr. da « Memorie del R. Ist. Veneto di sc., lett. ed arti » vol. XXVIII). Venezia, 1911. 8°.

De Angeli d'Ossat G. — Ancora sulle nuove vedute in materia forestale. Risposta al comm. ing. F. Maganzini. Perugia, 1911. in fol.

De Angeli d'Ossat G. — Applicazioni della geologia. III. Nuove vedute in materia forestale. (Estr. da « Annali della Soc. degli Ing. e Arch. Ital. » 1911). Roma, 1911. 8°.

Del Guercio G. — Intorno ad alcuni Afididi della penisola Iberica e di altre località, raccolti da I. S. Tavares. (Estr. dal « Redia » vol. VII) Firenze, 1911. 8°.

D'Erasmo G. — Sopra alcuni avanzi di pesci cretacei della provincia di Lecce (con una tavola). (Estr. da « Atti della R. Acc. delle sc. fis. e matem. di Napoli » , ser. 5ª vol. XV). Napoli, 1911. 8°.

De Toni G. B. — Spigolature Aldovrandiane. — XI. Intorno alle relazioni del botanico Melchiorre Guilandino con Ulisse Aldrovandi. (Estr. da « Atti della R. Acc. di sc., lett. ed arti degli Agiati di Rovereto » ser. III, vol. XVII). Rovereto, 1911. 8°.

Duc D'Orléans. — Campagne arctique de 1907.

1. Microplankton des Mery et de Ihara par le dott. Alph. Meunier. (Con atlante).

2. Journal de bord et physique du globe.

3. Échinodermes, par Jamg A. Grieg.

4. Faune des Mousses Tardigrades par Ferd. Richters.

5. Étude lithologique de fonds recueillis dans les parages de la Nouvelle-Zemble, par I. Thoulet.

6. Mollusques et brachiopodes, par Ph. Dautzenberg et H. Fischer. Bruxelles, 1910-1911. 4°.

Faccin D. F. — L'eclisse totale di sole del 17 aprile 1912, visibile in Italia come parziale. (Estr. dalla « Riv. di Fisica, matematica e Scienze naturali » an. XII, 1911). Pavia, 1911. 8°.

Ferrari A. — Giacimento di amianto di Monte Aspro, Terranova Pausania (Sardegna). Cagliari, 1911. 8°.

Griffini A. — Grillacridi e Stenopelmatidi raccolti nella Nuova Guinea dal prof. L. Schultze. (Estr. dal « Redia » vol. VII). Firenze, 1911. 8°.

Guérin-Ganivet J. et Legendre R. — Sur la faune des roches exposées au large de l'archipel des Glénans. (Extr. du « Bulletin du Muséum d'histoire naturelle » 1909). Paris, 1909. fol.

Guerrieri F. — Cometa Morehouse (1908 C.). (Estr. da « Riv. di Fisica, Matematica e Scienze naturali » an. XII). Pavia, 1911. 1°.

Guerrieri E. — Il nuovo pianeta « Interamnia » (1910 K U), (Estr. da « Rivista di Fis., Matem. e Scienze naturali » an. XII). Pavia, 1911. 8°.

Guerrieri E. — Statistica delle macchie solari isolate ed in gruppi e facole osservate durante l'anno 1910 nel R. Osserv. Astron. di Capodimonte. (Estr. da « Riv. di Astron. e Scienze affini » anno V). Torino, 1911. 8°.

Guerrieri E. – Stella nova Lacertae 137, 1910 di Espin, osservata a Napoli, posizione media al 1911. O. (Estr. da « Rendic. della R. Accad. delle Sc. Fis. e Matem. di Napoli » 1911). Napoli, 1911. 8°.

Kajbić H. — Die Planeten als Passagiere anti-Newtonsche modernistische Ideen. Graz, s. d. 8°.

Lacroix A. — Les syénites néphéliniques de l'archipel de Los et leurs minéraux. (Extr. des « Nouvelles Archives du Muséum » 5ª ser., t. III). Paris, 1911. 8°.

Legendre R. et Guérin-Ganivet I. — Sur la faune des roches exposées au large de l'archipel des Glénans. (Extr. du « Bulletin du Muséum d'histoire naturelles » 1909). Paris, 1909. in fol.

Leyst E. — Die Variationen des Erdmagnetismus. Moscou, 1910. 8°.

Leyst E. — Ueber Erdmagnetisme Ablenkungsbeobachtungen. Moscou, 1910. 8°.

Longo B. — Su la pretesa esistenza del micropilo nel Ficus Carica L. (Estr. dagli « Annali di Botanica » vol. IX). Roma, 1911. 8°.

Maggi G. A. — Dinamica fisica. Lezioni sulle leggi generali del movimento dei corpi naturali. Con un àppendice sul calcolo del movimento, il calcolo vettoriale e la cinematica. Pisa, 1912. 8°.

Meslin G. — Notice sur les travaux scientifiques de G. M. Montpellier, 1908. 8°.

Meslin G. — Sur la double réfraction circulaire du chlorate de sodium. (« Comtes Rendus », t. 152, 1911). Paris, 1911. fol.

Meslin G. — Sur le pouvoir dispersif des combinaisons de prismes. Application aux spectroscopes. (Extr. du « Journal de Physique » 1911). Tours, 1911. 8°.

Misuri A. — Sopra un nuovo Trionichide dell'arenaria miocenica del Bellunese. (Trionyx bellunensis Dal Piaz in sch.) Con due tavole. Perugia, 1911. 4°.

Mitteilungen der Beriberi - Studien - Kommission. Tokio, 1911. 8°.

Mori B. — Japan und seine Gesundheitspflege. Tokyo, 1911. 8°.

Nel XXV anno di insegnamento universitario del prof. D. Barduzzi. MDCCCLXXXVI-MCMXI. Livorno, 1911. 8°.

Ochitowitsch Al. — Beweis des grossen Fermatschen Satzes. Autorisierte Uebersetzung aus dem Russischen. Kazan, 1910. 8°.

Охитовичъ А. И. — Доказательство великой теоремы Фермата. Казань, 1910, 8°.

Palladino P. — Les composés chimiques dans l'espace. (Estr. da « Riv. di Fisica, Matematica e Scienze Natur. », XII, n. 141). Pavia, 1911. 8°.

Paoli G. — Monografia dei « Tarsonemidi » (Estr. dal « Redia » vol. VII). Firenze, 1911. 8°.

Paoli G. — Nuovi Laboulbeniomiceti parassiti di acari. (Estr. dal « Redia » vol. VII). Firenze, 1911. 8°.

Pascal E. — L'uso e l'applicazione dell'integratore meccanico per le equazioni differenziali (con 4 tavole). (Estr. dal « Giornale di Matem », vol. XLIX). Napoli, 1911. 4°.

Pasqualucci P. — La Stenografia popolare, ossia scrittura celerissima universale imparata in poche ore senza maestro. V. ediz. Roma, 1911. 8°.

Passerini N. — La potatura dell'olivo come mezzo per rendere meno saltuaria la produttività. Roma, 1911. 8°.

Ranucci D. N. — Risoluzione dell'equazione $x^n - Ay^n = \pm 1$ con una nuova dimostrazione dell'ultimo teorema di Fermat. Roma, 1911. 8°.

Sanitaetsstatistik der Japanischen Armee mit besonderer Beruecksichtigung der Beriberi in derselben. Tokio. 1911. 8°.

Saracomenos D. — Treatise on the Oeco-

phora of Wheat. (Oecophora Temperatella). Cyprus, 1908. 8°.

Silva G. e Antoniazzi A. — Misura diretta di una influenza perturbatrice locale sulla longitudine geografica dell'Osservat. di Padova, determinata nell'anno 1875. (Estr. « Atti del R. Ist. Ven. di scienze, lett. e arti, t. LXX). Venezia, 1911. 8°.

Silvestri F. — Contributo alla conoscenza dei Machilidae dell'America Settentrionale. (Estr. dal « Boll. del Laborat. di Zoologia gen. e agraria di Portici » vol. V). Portici, 1911. 8°.

Silvestri F. — Contribuzioni alla conoscenza degli insetti dannosi e dei loro simbionti. II. Plusia Gamma (L). (Estr. dal « Bull. del Laborat. di Zoologia gener. e agraria di Portici » vol. V). Portici, 1911. 8°.

Silvestri F. — Nuovi generi e nuove specie di Campodeidae (Thysanura) dell'America settentrionale. (Estr. dal « Boll. del Lab. di Zool. gen. e agraria di Portici » vol. VI). Portici, 1911. 8°.

Stella Starrabba Fr. — Sull'esistenza di bocche eruttive a sud-est di Mompilieri, formatesi durante l'eruzione dell'Etna del 1669. (Estr. dagli « Atti dell'Accad. Gioenia » vol. IV). Catania, 1911. 4°.

Stella Starrabba F. — Sul rapporto esistente fra le precipitazioni atmosferiche annuali e l'attività dei vulcani Vesuvio ed Etna. (Estr. dai « Rendic. della R. Acc. d. Sc. fis. e matem. di Napoli » 1911). Napoli, 1911. 8°.

Stiattesi R. — Il preavvisatore sismico « Stiattesi ». (Estr. dalla « Riv. Tecnica d'elettricità », n. 1520). Torino, 1911. fol.

Taramelli T. — Di alcune questioni geologiche riguardanti il lago di Garda. (Estr. dagli « Atti del X Congr. Naz. di Idrologia, Climatol. e Terapia fisica » 1919). Salò, 1910. 8°.

Teodoro G. — La secrezione della cera nei maschi della Pulvinaria Camelicola Sign. (Estr. dal « Redia » vol. VII). Firenze, 1911. 8°.

Tommasina Th. — Sur un appareil d'aviation non renversable et effectuant automatiquement le vol plané en cas d'arrêt du moteur. (Estr. des « Archives des Sciences physiques et naturelles » t. XXXI). Genève, 1911. 8°.

Tosi A. et Bellini E. — Le compas azimutal Hertzien (Extr. de « La Lumière Èlectrique » 1911). Paris, 1911. 4°.

Vaccari L. — Catalogue raisonné des plantes vasculaires de la Vallée d'Aoste. Vol. Ier Thalamiflores et Calyciflores. Aoste, 1904-1911. 8°.

Venturi A. — Determinazioni complementari di gravità in Sicilia nel 1907. (Estr. dai « Rendic. della R. Acc. dei Lincei, Cl. sc. fis. » vol. XIX). Roma, 1910, 4°.

Zacharias J. — Elektrochemische Umformer. [Galvanische elemente]. Wien, 1911. 8°.

Zaharia Al. — Le blé roumain. Récoltes des années 1900-1908. (Institut de chimie. Laboratoire de chimie agricole). Bucarest, 1910. 8°.

Zahania Al. — Le blé roumain. Réponse a M. le prof. Th. Kosutány. Bucarest, 1911. 8°.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 5 novembre 1911.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

(*Segue in terza pagina*)

(*) Questa Nota verrà pubblicata in un prossimo fascicolo.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 19 novembre 1911* **N. 10.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 19 novembre 1911.

Volume XX.° — Fascicolo 10°

2° Semestre.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei: qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 19 novembre 1911.

F. D' OVIDIO Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Matematica. — *Sulle condizioni sufficienti per il minimo nel calcolo delle variazioni (Gli integrali in forma parametrica).* Nota III di EUGENIO ELIA LEVI, presentata dal Socio L. BIANCHI.

1. Nelle Note I e II [1] ho dato una dimostrazione della sufficienza delle condizioni per il minimo degli integrali semplici posti sotto forma non parametrica in cui non faccio uso del concetto di campo. Nella presente Nota ed in un'altra che seguirà tratto della stessa questione per gli integrali posti in forma parametrica; pur mantenendo lo stesso concetto direttivo, si debbono perciò introdurre nei ragionamenti non irrilevanti modificazioni di dettaglio.

Si avrà dunque da trovare quando una curva, che passa per due punti estremi assegnati P_1 e P_2, rende minimo l'integrale

$$I = \int_{t_1}^{t_2} F(xy\,;x'y')\,dt. \tag{1}$$

Supporremo perciò, secondo l'uso, F positivamente omogenea di primo grado rispetto a $x'y'$ e di classe C'''; con $F_1(xy\,;x'y')$, $F_2(xy\,;x'y')$ indicheremo le funzioni che così si indicano ordinariamente e che sono formate rispettivamente, colle derivate seconde e colle seconde e terze di F; infine indicheremo con M il massimo valore assoluto di F e delle sue derivate

[1] Questi Rendiconti, pag. 425 e pag. 466.

dei primi 3 ordini, di F_1 e delle sue derivate prime, di F_2 quando xy resta in un certo campo $\mathfrak{R}$, ed $x'y'$ sono tali che $x'^2 + y'^2 = 1$ [1].

Dimostreremo che, *se la curva* $\overset{\circ}{\mathfrak{C}}$ *che riferita all'arco ha le equazioni*

$$(2) \qquad x = \overset{\circ}{x}(s) \quad , \quad y = \overset{\circ}{y}(s) \, ,$$

è priva di punti multipli, passa per i due punti $P_1 \equiv (x_1 y_1)$, $P_2 \equiv (x_2 y_2)$, *sta in* $\mathfrak{R}$, *è un estremale per l'integrale* (1), *ed infine soddisfa alle condizioni seguenti:*

1°) $F_1(\overset{\circ}{x}\overset{\circ}{y} ; \overset{\circ}{x}'\overset{\circ}{y}') \geq \mu > 0$

2°) $\mathcal{E}(\overset{\circ}{x}\overset{\circ}{y} ; \overset{\circ}{x}'\overset{\circ}{y}' ; x'y') > 0$ *quando non sia* $1 - \dfrac{\overset{\circ}{x}'x' + \overset{\circ}{y}'y'}{\sqrt{x'^2 + y'^2}} = 0$

3°) *il punto* $x_1'y_1'$ *coniugato su* $\overset{\circ}{\mathfrak{C}}$ *di* $x_1 y_1$ *segue* $x_2 y_2$,

la curva $\overset{\circ}{\mathfrak{C}}$ *dà ad* I *il valore minimo rispetto a tutte le curve che passano per* P_1 *e* P_2 *e giacciono in un conveniente intorno di* $\overset{\circ}{\mathfrak{C}}$.

2. Ci occorre anzitutto indicare un modo conveniente di fissare il parametro sulle curve variate di guisa che risulti comodo il confronto dei valori di I per esse e per $\overset{\circ}{\mathfrak{C}}$. Osserveremo anzitutto che dalle ipotesi fatte per $\overset{\circ}{\mathfrak{C}}$ segue che la curvatura di $\overset{\circ}{\mathfrak{C}}$ è finita: la indicheremo con k e chiameremo $\varkappa$ il suo massimo valore: sarà $\varkappa \leq \dfrac{2M}{\mu}$ [2]. Avremo

$$(3) \qquad \begin{gathered} \overset{\circ}{x}'^2 + \overset{\circ}{y}'^2 = 1 \, ; \, \overset{\circ}{x}'\overset{\circ}{x}'' + \overset{\circ}{y}'\overset{\circ}{y}'' = 0 \, ; \\ \overset{\circ}{x}'' = -k\overset{\circ}{y}' \, . \, \overset{\circ}{y}'' = k\overset{\circ}{x}' \, ; \, \sqrt{\overset{\circ}{x}''^2 + \overset{\circ}{y}''^2} = k \, . \end{gathered}$$

Indicheremo con $\overset{\circ}{P}(s)$ il punto $\overset{\circ}{\mathfrak{C}}$ di parametro s, e conteremo l'arco a partire P_1: sarà, indicando con σ la lunghezza di $\overset{\circ}{\mathfrak{C}}$, $\overset{\circ}{P}(0) = P_1$, $\overset{\circ}{P}(\sigma) = P_2$.

Alle curve variate $\mathfrak{C}$ imporremo di restare in quella parte $\mathfrak{R}_1$ di $\mathfrak{R}$ che soddisfa alla condizione che per ogni punto P di essa passa una ed una sola normale a $\overset{\circ}{\mathfrak{C}}$: poichè $\overset{\circ}{\mathfrak{C}}$ non ha punti multipli per costruire $\mathfrak{R}_1$ basta staccare sulle normali a $\overset{\circ}{\mathfrak{C}}$ da entrambe le parti a partire da $\overset{\circ}{\mathfrak{C}}$ un segmento $< \dfrac{1}{\varkappa}$. Presa poi una qualunque curva $\mathfrak{C}$ di $\mathfrak{R}_1$ passante per P_1 e

[1] Sono queste le notazioni e le ipotesi di cui fa uso il Bolza nel suo trattato già citato.

[2] Invero l'equazione degli estremali si può scrivere $k = \dfrac{F''_{y'x} - F''_{x'y}}{F_1}$. Cfr. Bolza, loc. cit., pag. 203, formula $(23)_b$.

P_2, chiameremo t l'arco su di essa contato a partire da P_1: e, conforme ad una osservazione già fatta in una Nota precedente, supporremo senz'altro che, scritte le equazioni di $\mathfrak{C}$ nella forma

$$x = x(t) \quad , \quad y = y(t), \tag{4}$$

queste funzioni siano di classe C''. Indicheremo con $P(t)$ il punto di $\mathfrak{C}$ di parametro t; sarà, indicando con $\mathfrak{T}$ la lunghezza di $\mathfrak{C}$, $P(0) = P_1$, $P(\tau) = P_2$. Dalle ipotesi fatte sopra segue che per ogni punto $P(t)$ di $\mathfrak{C}$ potremo condurre una ed una sola normale a $\overset{\circ}{\mathfrak{C}}$: sia $s(t)$ il valore del parametro s corrispondente a tale normale. Fissato sulle normali a $\overset{\circ}{\mathfrak{C}}$ il verso positivo nel modo usuale, indichiamo con $\omega(t)$ il segmento $\overset{\circ}{P}(s(t))\,P(t)$ preso col suo segno: potremo scrivere le equazioni (4) nella forma

$$\begin{aligned} x &= \overset{\circ}{x}(s(t)) + \omega(t)\,\overset{\circ}{y}'(s(t)) \\ y &= \overset{\circ}{y}(s(t)) - \omega(t)\,\overset{\circ}{x}'(s(t)) \end{aligned} \qquad (\omega(0) = \omega(\tau) = 0). \tag{5}$$

Avremo allora

$$\begin{aligned} x' &= \overset{\circ}{x}'s' + \omega'\overset{\circ}{y}' + \omega\overset{\circ}{y}''s' = \overset{\circ}{x}' + \overset{\circ}{x}'[(1+k\omega)\,s' - 1] + \omega'\overset{\circ}{y}', \\ y' &= \overset{\circ}{y}'s' - \omega'\overset{\circ}{x}' - \omega\overset{\circ}{x}''s' = \overset{\circ}{y}' + \overset{\circ}{y}'[(1+k\omega)\,s' - 1] - \omega'\overset{\circ}{x}'. \end{aligned} \tag{6}$$

E poichè t è l'arco di $\mathfrak{C}$ trarremo

$$1 = \omega'^2 + s'^2(1+k\omega)^2, \tag{7}$$

onde in particolare

$$|\omega'| < 1 \quad , \quad |(1+k\omega)\,s'| < 1. \tag{8}$$

Indicando con r un'indeterminata, supporremo d'ora in poi $|\omega| \leq r$. Per quanto precede dovrà intanto essere $r < \frac{1}{\varkappa}$. Supporremo per semplicità $r < 1$, $r < \frac{1}{2\varkappa}$: segue intanto allora da (8):

$$|s'| < 2. \tag{8bis}$$

Ed il teorema da noi enunciato consisterà nel mostrare che si può prendere r tanto piccolo che le curve (5) per cui $|\omega| \leq r$ diano ad I un valore maggiore di quello di $\overset{\circ}{\mathfrak{C}}$.

3. Prima di dimostrare il nostro teorema occorre ancora trovare una conveniente espressione per la funzione $\mathcal{E}$ di Weierstrass. Serberemo le notazioni del n°. precedente: noteremo inoltre esplicitamente che ove compare una funzione di s si deve immaginare in essa posto $s = s(t)$.

Si osservi che è

$$
\begin{aligned}
&\mathcal{E}(xy\,;\,\mathring{x}'\mathring{y}'\,;\,x'y') = \mathrm{F}(xy\,;\,x'y') - \mathrm{F}(xy\,;\,\mathring{x}'\mathring{y}') - \\
&\qquad - (x'-\mathring{x}')\,\mathrm{F}'_{x'}(xy\,;\,\mathring{x}'\mathring{y}') - (y'-\mathring{y}')\,\mathrm{F}'_{y'}(xy\,;\,\mathring{x}'\mathring{y}') = \\
(9)\quad &\qquad = \frac{1}{2}\Big\{\mathrm{F}''_{x'^2}(xy\,;\,\mathring{x}'\mathring{y}')\,(x'-\mathring{x}')^2 + 2\mathrm{F}''_{x'y'}(xy\,;\,\mathring{x}'\mathring{y}')\,(x'-\mathring{x}') + \\
&\qquad + \mathrm{F}''_{y'^2}(xy\,;\,\mathring{x}'\mathring{y}')\,(y'-\mathring{y}')^2\Big\} + \\
&\qquad + \frac{1}{3!}\sum_{i+k=3}\binom{i}{3}\mathrm{F}'''_{x'^i y'^k}(xy\,;\,\overline{x}'\overline{y}')\,(x'-\mathring{x}')^i\,(y'-\mathring{y}')^k ,
\end{aligned}
$$

dove è $\overline{x}' = \mathring{x}' + \vartheta(x'-\mathring{x}')$, $\overline{y}' = \mathring{y}' + \vartheta(y'-\mathring{y}')$ con $0 < \vartheta < 1$: sarà quindi per le nostre ipotesi

$$
(10)\qquad |\mathrm{F}'''_{x'^i y'^k}(xy\,;\,\overline{x}'\overline{y}')| < \frac{2\mathrm{M}}{1+(1+k\omega)\,s'}\ \text{[1]}.\qquad (i+k=3)
$$

Sostituiamo a $x'-\mathring{x}'$, $y'-\mathring{y}'$ i valori risultanti da (6), alle $\mathrm{F}''_{x'^2}$, $\mathrm{F}''_{x'y'}$, $\mathrm{F}''_{y'^2}$ le loro espressioni per F_1: il gruppo dei termini di 2° grado scritto fra parentesi in (9) si riduce a $\mathrm{F}_1(xy\,;\,\mathring{x}'\mathring{y}')\,\omega'^2$: mentre gli altri termini costituiscono un polinomio di 3° grado in ω', $1-(1+k\omega)\,s'$.

Ricordiamo ora che per (6) e (7) $1-\mathring{x}'x'-\mathring{y}'y'$ tende a 0 allora ed allora soltanto che ω' tende a zero e $(1+k\omega)\,s'$ tende a 1; ricordiamo ancora che (7) si può scrivere

$$
(11)\qquad \omega'^2 = [1-(1+k\omega)\,s']\,[1+(1+k\omega)\,s'] ;
$$

[1] Infatti posto $\nu^2 = \overline{x}'^2 + \overline{y}'^2$, sarà per (6) e (7) $\nu^2 = 1 - 2\vartheta(1-\vartheta)(1-(1+k\omega)s')$ onde poichè $\vartheta(1-\vartheta) \leq \frac{1}{4}$,

$$
\nu^2 \geq 1 - \frac{1}{2}[1-(1+k\omega)\,s'] = \frac{1}{2}[1+(1+k\omega)\,s'] .
$$

Ora si osservi che, posto $\xi = \frac{\overline{x}'}{\nu}$, $\eta = \frac{\overline{y}'}{\nu}$, abbiamo, poichè F è positivamente omogenea di primo grado rapporto a $x'y'$,

$$
\mathrm{F}'''_{x'^i y'^k}(xy\,;\,\xi\eta) = \nu^2\,\mathrm{F}'''_{x'^i y'^k}(xy\,;\,\overline{x}'\overline{y}') :
$$

ma $\xi^2+\eta^2 = 1$, quindi

$$
|\mathrm{F}'''_{x'^i y'^k}(xy\,;\,\xi\eta)| < \mathrm{M} ,
$$

onde

$$
\mathrm{F}'''_{x'^i y'^k}(xy\,;\,\overline{x}'\overline{y}') < \frac{\mathrm{M}}{\nu^2} < \frac{2\mathrm{M}}{1+(1+k\omega)\,s'} .
$$

segue allora da (9) che le ipotesi 1° e 2° del nostro teorema si possono enunciare assieme dicendo che esistono due numeri positivi ϱ e μ_1 tali che quando xy dista da $\overset{\circ}{\mathfrak{C}}$ meno di ϱ, sia

$$(12)\qquad \frac{\mathcal{E}(xy\,;\overset{\circ}{x}'\overset{\circ}{y}'\,;x'y')}{1-(1+k\omega)\,s'}\geq\mu_1\quad,\quad \mathrm{F}_1(xy\,;\overset{\circ}{x}'\overset{\circ}{y}')\geq 2\,\mu_1\,.$$

Supporremo d'ora in poi $r\leq\varrho$.

Dividiamo i punti di $\mathfrak{C}$ in due insiemi χ e χ_1 a seconda che in essi è $s'\geq 0$ oppure $s'<0$: indicheremo con χ e χ_1 anche le misure di χ e χ_1 rispettivamente: sarà $\chi+\chi_1=\tau$.

Dico che si possono trovare delle funzioni λ_3 e λ_4 tali che in $\mathfrak{C}$ sia

$$(13)\qquad \mathcal{E}(xy\,;\overset{\circ}{x}'\overset{\circ}{y}'\,;x'y')=\left[\frac{1}{2}\,\mathrm{F}_1(xy\,;\overset{\circ}{x}'\overset{\circ}{y}')+\lambda_3\,\omega'\right]\omega'^2+\lambda_4\,[1-(1+k\omega)\,s']$$

e che si abbia sempre

$$(14)\qquad \frac{1}{2}\,\mathrm{F}_1(xy\,;\overset{\circ}{x}'\overset{\circ}{y}')+\lambda_3\,\omega'\geq\frac{\mu_1}{2}$$

$$(15)\qquad |\lambda_3|\leq \mathrm{L},\ \text{dove L è il massimo dei due numeri}\ \frac{32}{3}\,\mathrm{M}\,,\,\frac{\mathrm{M}^2}{\sqrt{7}\,\mu_1}$$

$$(16)\qquad \lambda_4\geq 0\ \text{in}\ \chi\,,\qquad \lambda_4\geq\frac{\mu_1}{2}\ \text{in}\ \chi_1\,.$$

Porremo perciò ad esempio:

$$(17)_1\qquad \lambda_3=\frac{1}{3!}\sum_{i+k=3}\binom{i}{3}\,\mathrm{F}'''_{x'^iy'^k}(xy\,;\overline{x}'\overline{y}')\left(\frac{x'-\overset{\circ}{x}'}{\omega'}\right)^i\left(\frac{y'-\overset{\circ}{y}'}{\omega'}\right)^k\ ,\quad \lambda_4=0$$

in χ ossia per $2\geq 1+(1+k\omega)\,s'\geq 1$;

$$(17)_2\qquad \begin{aligned}\lambda_3&=\frac{1}{2\omega'}\,[\mu_1-\mathrm{F}_1(xy\,;\overset{\circ}{x}'\overset{\circ}{y}')],\\ \lambda_4&=\frac{\mathcal{E}}{1-(1+k\omega)\,s'}-\frac{\mu_1}{2}\,(1+(1+k\omega)\,s')\end{aligned}$$

per $1>1+(1+k\omega)\,s'\geq\frac{\mu_1}{2\mathrm{M}}$ [1]; ed infine per $\frac{\mu_1}{2\mathrm{M}}\geq 1+(1+k\omega)\,s'\geq 0$

$$\lambda_3=\sqrt{\frac{1+(1+k\omega)\,s'}{1-(1+k\omega)\,s'}}\,\frac{\mathrm{M}}{\mu_1}\,[\mathrm{M}-\mathrm{F}_1(xy\,;\overset{\circ}{x}'\overset{\circ}{y}')]$$

$$(17)_3\qquad \lambda_4=\frac{\mathcal{E}}{1-(1+k\omega)\,s'}-\left\{\frac{\mathrm{M}}{\mu_1}\,[1+(1+k\omega)\,s']\,[\mathrm{M}-\mathrm{F}_1(xy\,;\overset{\circ}{x}'\overset{\circ}{y}')]+\right.$$
$$\left.+\frac{1}{2}\,\mathrm{F}_1(xy\,;\overset{\circ}{x}'\overset{\circ}{y}')\right\}(1+(1+k\omega)\,s')\,.$$

[1] Si rammenti che, essendo per ipotesi $\mathrm{F}_1<\mathrm{M}$, da (12) segue $\mathrm{M}\geq 2\mu_1$ e quindi a maggior ragione pure $\frac{\mu_1}{2\mathrm{M}}<1$.

Si verifica subito, ricordando (11) che, con tali posizioni (13) risulta sempre identica. Per verificare la (14) si osservi che nei tre casi si ha rispettivamente

$$(14)_1 \qquad \frac{1}{2}F_1 + \lambda_3\omega' = \frac{\mathcal{E}}{\omega'^2} = \frac{\mathcal{E}}{1-(1+k\omega)s'} \cdot \frac{1}{1+(1+k\omega)s'} \geq \frac{\mu_1}{2},$$

$$(14)_2 \qquad \frac{1}{2}F_1 + \lambda_3\omega' = \frac{\mu_1}{2},$$

$$(14)_3 \qquad \frac{1}{2}F_1 + \lambda_3\omega' = [1+(1+k\omega)s']\frac{(M-F_1)M}{\mu_1} + \frac{1}{2}F_1 \geq \frac{1}{2}F_1 \geq \frac{\mu_1}{2}.$$

Più complesso è verificare la (15). Intanto in χ essendo $1+(1+k\omega')s' \geq 1$ la (10) dà che ivi è $|F'''_{x'^i y'^k}| < 2M$, mentre per (6), (8) e (11) si ha

$$\left|\frac{x'-\overset{\circ}{x}{}'}{\omega'}\right| = \left|\overset{\circ}{y}{}' - \overset{\circ}{x}{}'\frac{1-(1+k\omega)s'}{\omega'^2}\,\omega'\right| = \left|\overset{\circ}{y}{}' - \overset{\circ}{x}{}'\omega'\frac{1}{1+(1+k\omega)s'}\right| \leq 2$$

e similmente $\left|\dfrac{y'-\overset{\circ}{y}{}'}{\omega'}\right| \leq 2$ onde da $(17)_1$ segue che in χ è

$$(15)_1 \qquad |\lambda_3| < \frac{32}{3}M.$$

Da $(17)_2$ essendo allora $1 > 1+(1+k\omega)s' \geq \dfrac{\mu_1}{2M}$ e quindi per (11)

$$|\omega'| = \sqrt{[1+(1+k\omega)s'][(2-\{1+1(1+k\omega)s'\}]} \geq \frac{\sqrt{(4M-\mu_1)\mu_1}}{2M}.$$

segue subito

$$(15)_2 \qquad |\lambda_3| < \frac{M^2}{\sqrt{(4M-\mu_1)\mu_1}} < \frac{M^2}{\sqrt{7\mu_1^2}} = \frac{M^2}{\sqrt{7}\mu_1}.$$

Infine da $(17)_3$ si ha, essendo allora $1-(1+k\omega)s' \geq \dfrac{4M-\mu_1}{2M}$

$$(15)_3 \qquad |\lambda_3| < \sqrt{\frac{\mu_1}{4M-\mu_1}}\,\frac{M^2}{\mu_1} \leq \frac{1}{\sqrt{7}}\,\frac{M^2}{\mu_1}.$$

Infine per quanto riguarda la (16), essa vale evidentemente in χ. Da $(17)_2$ e (12) segue pure la (16) per il campo $1 > 1+(1+k\omega)s' \geq \dfrac{\mu_1}{2M}$. Ed infine da $(17)_3$ segue

$$(16)_3 \qquad \lambda_4 > \mu_1 - \left[\frac{M-2\mu_1}{2} + \frac{M}{2}\right]\frac{\mu_1}{2M} > \frac{\mu_1}{2}$$

come volevasi mostrare.

Si noti infine che, poichè le derivate prime di $F_1\ (xy\,;\mathring{x}'\mathring{y}')$ sono minori di M in valore assoluto, ed è $|x-\mathring{x}|<\omega$, $|y-\mathring{y}|<\omega$, si può ancora scrivere $\frac{1}{2}F_1(xy\,;\mathring{x}'\mathring{y}')=\frac{1}{2}\mathring{F}_1+\omega\lambda_5$ con

$$(18)\qquad |\lambda_5|<M\,.$$

Ne segue che al posto di (13) si può ancora scrivere

$$(19)\qquad \mathcal{E}=\left(\frac{1}{2}\mathring{F}_1+\lambda_5\omega+\lambda_3\omega'\right)\omega'^2+\lambda_4(1-(1+k\omega)\,s')$$

dove valgono le (15), (16), (18) e

$$(19)\qquad \frac{1}{2}\mathring{F}_1+\lambda_5\omega+\lambda_3\omega'\geq\frac{\mu_1}{2}\,.$$

Nella prossima Nota utilizzeremo questi risultati per dimostrare in modo assai facile il teorema enunciato al n. 1.

Astronomia. — *Perturbazioni, efemeridi e luoghi normali del pianeta (674) Rachele.* Nota di E. Bianchi, presentata dal Socio E. Millosevich.

Nell'ultimo volume delle Memorie del R. Osservatorio al Collegio Romano (serie III, vol. V, parte I) ho reso conto delle tre osservazioni di prima opposizione da me poste a fondamento del calcolo degli elementi orbitali di questo pianeta, ed ho esposto non solo gli elementi stessi conclusi, ma pur anche l'ammontare delle perturbazioni causate da Giove e Saturno fra prima e seconda opposizione (1908-1909, 1910) e l'efemeride per la ricerca del pianeta in seconda opposizione. Nel numero 4501 delle Astronomische Nachrichten ho poi riportato i risultati ottenuti dalla correzione dell'orbita in base alle osservazioni di due sole opposizioni coll'ammettere nulle le correzioni ai due elementi Ω ed i del piano, e l'efemeride di ricerca in 3ª opposizione (giugno 1911) dedotta dagli elementi così corretti.

Tale correzione incompleta ebbe solo lo scopo di apportare agli elementi dell'orbita originale migliorie approssimate tali da rendere possibile di rintracciare in cielo il pianeta intorno alla sua 3ª opposizione senza penose ricerche. Nella presente Nota intendo di riassumere oltre i calcoli delle perturbazioni fra 2ª e 3ª opposizione, anche quelli relativi all'efemeride di 3ª opposizione che deriva dagli elementi originali non corretti, nonchè il paragone rigoroso di alcune osservazioni di 1ª, 2ª e 3ª opposizione colle relative efemeridi per arrivare alla conclusione di tre luoghi normali che do-

vranno servire alla correzione completa degli elementi orbitali del pianeta in parola, correzione della quale sarà dato ragguaglio in una prossima comunicazione.

Gli elementi da me dedotti dalle osservazioui di prima opposizione furono i seguenti:

Sistema (A) = Opposizione 1ª (scoperta)
1909 gennaio 4, 12^h Berlino

$$\begin{aligned} M &= 324°37'38''8 \\ \omega &= 38\ 54\ 48.4 \\ \Omega &= 58\ 54\ 49.4 \\ i &= 13\ 35\ 36.1 \\ \varphi &= 10\ 56\ 13.8 \\ \mu &= 708.6050 \\ \log a &= 0.466402 \end{aligned} \quad (\omega, \Omega, i:\ 1919.0)$$

A questi elementi corrispondono le

Coordinate eliocentriche equatoriali

$$x = [9.991020] . r . \sin (v + 187°\ 6'\ 9''5)$$
$$y = [9.938065] . r . \sin (v + 103\ 52\ 56.0)$$
$$z = [9.730195] . r . \sin (v + 78\ 17\ 4.2)$$

donde la seguente efemeride di 1ª opposizione per il confronto delle osservazioni che saranno fatte concorrere alla formazione del 1° luogo normale:

12^h Berlino.

Data 1909	α_{vera}	δ_{vera}	$\log \Delta$	$\log r$
Gennaio				
2	$1^h35^m43^s.61$	+6° 17′ 47″.8	0.326259	0 401759
3	36 12 .71	26 29 .9		
4	36 43 .18	35 16 .6	0.330918	0.401244
5	37 15 .01	44 7 .7		
6	37 48 .19	6 53 3 .1	0.335546	0.400726
7	38 22 .72	7 2 2 .8		
8	1 38 58 .59	+7 11 6 .6	0.340153	0.400211

Se, tenuto conto delle perturbazioni causate da Giove e Saturno, trasportiamo l'osculazione in 2ª opposizione, otteniamo:

Sistema (B) = Opposizione 2ª
1910 marzo 3, 12ʰ Berlino

$$
\begin{aligned}
M &= 47^\circ\, 47'\, 16''.8 \\
\omega &= 39\;\; 1\;\; 38.7 \\
\Omega &= 58\;\; 54\;\; 7.2 \\
i &= 13\;\; 35\;\; 36.6 \\
\varphi &= 10\;\; 57\;\; 10.3 \\
\mu &= 708.1886 \\
\log a &= 0.466572
\end{aligned}
\quad \left.\begin{matrix}\omega \\ \Omega \\ i\end{matrix}\right\} 1910.0
$$

L'efemeride che discende da questi elementi, e che servirà per il confronto delle osservazioni di 2ª opposizione, scelte per la formazione del 2° luogo normale, è quella riportata nella Nota sopra citata.

Perturbazioni da 2ª a 3ª opposizione ed elementi non corretti di 3ª opposizione. — Cogli elementi poc'anzi scritti furono calcolate le perturbazioni per opera di Giove e Saturno da 1910 marzo 3 a 1911 giugno 26, ottenendo:

	per Giove	per Saturno	e quindi in *somma*
$\int \Delta i$	$= + 1'\, 2''.87$	$= + 0''.26$	$= + 1'\, 3''.1$
$\int \Delta \Omega$	$= - 2\, 32.71$	$= - 0.67$	$= - 2\, 33.4$
$\int \Delta \mu$	$= + 0.35775$	$= - 0.00372$	$= + 0.35403$
$\int \Delta L$	$= - 10\, 11.72$	$= - 9.73$	$= - 10\, 21.5$
$\int \Delta \pi$	$= - 2\, 53.82$	$= + 10.37$	$= - 2\, 43.5$
$\int \Delta \varphi$	$= + 6\, 13.40$	$= + 4.44$	$= + 6\, 17.8$

donde il seguente sistema osculante intorno alla 3ª opposizione:

Sistema (C) = Opposizione 3ª
1911 giugno 26, 12ʰ Berlino

$$
\begin{aligned}
M &= 142^\circ\, 5'\, 9''.5 \\
\omega &= 39\;\; 1\;\; 28.6 \\
\Omega &= 58\;\; 51\;\; 33.8 \\
i &= 13\;\; 36\;\; 39.7 \\
\varphi &= 11\;\; 3\;\; 28.1 \\
\mu &= 708.54265 \\
\log a &= 0.466427
\end{aligned}
\quad \left.\begin{matrix}\omega \\ \Omega \\ i\end{matrix}\right\} 1910.0
$$

A questi elementi corrispondono le

Coordinate eliocentriche equatoriali

$$x = [9.991007] \,.r.\, \sin(v + 187^\circ\ 9'\ 24''.8)$$
$$y = [9.937983] \,.r.\, \sin(v + 103\ 56\ 48.2)$$
$$z = [9.730454] \,.r.\, \sin(v + 78\ 20\ 27.2)$$

donde la seguente

Efemeride di 3ª opposizione.

12ʰ Berlino.

Data 1911	α vera	δ vera	log Δ	log r
Gennaio	h m s	° ′ ″		
8	16 8 35.31	— 24 17 58.6	0.378112	0.529708
10	6 50.04	18 35.6	379644	529912
12	5 7.33	19 6.9	381373	530195
14	3 27.51	19 33.6	383292	530435
16	1 50.88	19 56.8	385395	530673
18	16 0 17.72	20 17.5	387675	530908
20	15 58 48.29	20 36.6	390127	531141
22	57 22.86	20 54.8	392746	531371
24	56 1.67	21 13.3	395520	531600
26	54 44.92	21 33.6	398442	531826
28	53 32.84	21 56.7	401505	532050
30	52 25.62	22 23.4	404701	532271
Luglio 2	51 23.37	22 54.0	408023	532490
4	50 26.15	23 28.8	411457	532706
6	15 49 33.97	— 24 24 8.2	0.414994	0.532920

Osservazioni utilizzate. — Per la deduzione dei 3 luoghi normali che, come dicemmo, saranno posti a fondamento della correzione completa dell'orbita, non furono utilizzate tutte le osservazioni di 1ª, 2ª e 3ª opposizione; ma di esse quelle soltanto che corrispondono ad epoche assai prossime alle rispettive osculazioni, e ciò per non introdurre nei luoghi normali vizî causati dalle perturbazioni su luoghi che dalle osculazioni stesse troppo si scostino.

Tali osservazioni utilizzate, rivedute e controllate in tutte le loro parti, sono scritte qui di seguito; le due ultime colonne contengono gli scarti (osservazione meno calcolo) che, rispetto ad esse, presentano i luoghi delle efemeridi sopra riportate.

Data	Osservatore	Osservatorio	Tempo medio locale	α app.	Log p . Δ	δ app.	Log p . Δ	Scarti Δα	Scarti Δδ
				1ª opposizione.					
1909 gennaio			h m s	h m s		° ′ ″		s	″
2	Simonin	Nizza	5 50 34	1 35 36.47	9.004 n	+ 6 15 35.6	0.730	− 0.08	+ 1.7
2	Bianchi	Roma C. R.	9 55 16	35 40.74	9.507	16 53.5	0.726	+ 0.01	− 1.8
4	Simonin	Nizza	5 50 32	36 35.37	8.981 n	32 57.8	0.727	− 0.04	− 3.1
4	Millosevich	Roma C. R.	6 14 58	36 35.47	8.713	33 2.8	0.705	+ 0.04	+ 0.4
4	Bianchi	Id.	6 14 58	36 35.46	8.713	33 1.6	0.705	+ 0.03	− 0.8
7	Simonin	Nizza	5 42 38	1 38 13.70	8.955 n	+ 6 59 39.4	0.723	− 0.03	− 1.5
				2ª opposizione.					
1910 marzo					s		″	s	′ ″
4	Pidoux	Ginevra	8 6 57	11 44 31.87	(−0.25)	+ 24 23 17.5	(+3.0)	+ 9.65	− 1 7.5
4	Abetti	Arcetri	8 23 56	44 31.83	9.637 n	23 18.2	0.659	9.51	6.8
5	Id.	Id.	8 17 29	43 37.64	9.638 n	27 32.2	0.659	9.65	8.3
6	Id.	Id.	7 49 25	42 43.55	9.635 n	31 33.0	0.683	9.50	7.2
7	Pidoux	Ginevra	8 28 31	41 45.92	(−0.24) s	35 33.9	(+2.8) ″	9.61	7.7
7	Abetti	Arcetri	7 52 11	41 48.01	9.649 n	35 23.5	0.674	9.47	9.3
8	Pidoux	Ginevra	8 45 22	40 49.68	(−0.23) s	39 14.7	(+2.6) ″	9.74	8.1
8	Abetti	Arcetri	8 6 39	40 51.89	9.636 n	39 7.2	0.655	9.66	6.9
9	Id.	Id.	7 56 26	11 39 56.28	9.641 n	+ 24 42 31.5	0.659	+ 9.59	− 1 6.7
				3ª opposizione.					
1911 giugno								s	′ ″
23	Abetti	Roma C. R.	9 45 57	15 57 8.50	8.166 n	− 24 23 37.6	0.905	+ 22.50	− 2 31.3
27	Bianchi	Id.	9 35 19	15 54 34.73	−∞	− 24 24 16.3	0.905	+ 22.41	− 2 29.6

Luoghi normali. — Ridotti gli scarti $\Delta\alpha$ al cerchio massimo per controllare una loro eventuale variazione col tempo, ed assicurato così che tale variazione non si verifica, come del resto era logico avvenisse data la piccolezza degli scarti stessi, vale a dire data la già notevole bontà degli elementi orbitali, se ne concludono le seguenti correzioni medie alle rispettive effemeridi:

$$1909 \text{ gennaio } 4{,}5 \text{ Berlino } \begin{cases} \Delta\alpha = -\ 0^s.012 = -\ 0''.18 \\ \Delta\delta = \qquad\qquad = -\ 0.97 \end{cases}$$

$$1910 \text{ marzo } 3{,}5 \quad \text{»} \quad \begin{cases} \Delta\alpha = +\ 9.598 = +\ 143.97 \\ \Delta\delta = \qquad\qquad = -\ 67.61 \end{cases}$$

$$1911 \text{ giugno } 26{,}5 \quad \text{»} \quad \begin{cases} \Delta\alpha = +\ 22.455 = +\ 336.82 \\ \Delta\delta = \qquad\qquad = -\ 150.45 \end{cases}$$

Tali scarti medî applicati ai corrispondenti luoghi delle efemeridi dànno origine ai tre luoghi normali che qui seguono già ridotti all'equinozio medio del 1910.0.

1909 gennaio 4,	12^h Berlino	$\alpha = 24^\circ\ 11'\ 49''.6$	$\delta = +\ 6^\circ\ 35'\ 39''.5$
1910 marzo 3,	» »	$= 176\ 19\ 24.6$	$= +\ 24\ 19\ 31.1$
1911 giugno 26,	» »	$= 238\ 45\ 42.9$	$= -\ 24\ 23\ 44.8$;

luoghi normali che chiameremo *perturbati* come quelli che derivano da elementi nei quali fu tenuto il debito conto delle perturbazioni, che corrispondono cioè a posizioni *vere* dell'astro.

Benchè essi provengano (specie il 3°) da un numero diverso di osservazioni, pure li considereremo tutti d'egual peso, sia perchè il 3° luogo corrisponde ad osservazioni fatte da osservatori diversi e in buon accordo fra loro, sia perchè tali osservazioni hanno due eccellenti stelle di riferimento (quasi fondamentali), sia infine perchè, nel caso attuale di correzione dell'orbita, non è tanto la estrema squisitezza dei luoghi normali che può assicurare buoni risultati, quanto invece la grandezza ben notevole dell'arco eliocentrico abbracciato dai luoghi estremi.

Geodesia. — *Sulle rappresentazioni isodromiche.* Nota II di Corradino Mineo, presentata dal Corrisp. A. Venturi.

Di queste rappresentazioni (escogitate dal prof. Venturi) ci siamo occupati in una precedente Nota [1]. Date due superficie S e S′ e fissata sulla prima una famiglia di curve Γ, una rappresentazione *isodromica* di S su S′ è ogni corrispondenza puntuale tra le due superficie, che a ogni traiettoria isogonale delle linee Γ di S fa corrispondere sulla S′ una traiettoria isogonale delle curve Γ', corrispondenti di Γ. Potremo chiamare *lossodromiche* le ∞^2 linee, ognuna delle quali incontra sotto angolo costante una famiglia di curve Γ di una superficie S, e quindi potremo dire che la rappresentazione isodromica conserva le lossodromiche (senza essere conforme): essa è perciò *relativa* a una famiglia di curve fondamentali Γ scelta ad arbitrio sulla superficie obiettiva S. Ora nella Nota citata noi abbiamo scelto come curve Γ una famiglia di linee *isoterme* sulla S, mentre qui, seguendo i consigli del chmo prof. Pizzetti, — al quale porgiamo i nostri più vivi ringraziamenti, — intendiamo liberarci da questa restrizione, assumendo sulla S una famiglia *qualunque* di linee Γ; e mostreremo che *il problema di assegnare le formole di ogni rappresentazione isodromica della* S *su di un'altra superficie* S′, *si può ricondurre alle quadrature tutte le volte che alle quadrature si riduce la determinazione delle lossodromiche di* S *rispetto alla famiglia di linee* Γ *prescelta.*

1. Senza ledere la generalità, potremo assumere come linee $v = costante$ sulla S la famiglia di linee fondamentali Γ assegnate, e come linee $u = costante$ le traiettorie ortogonali delle Γ. L'elemento lineare di S prende allora la forma

$$ds^2 = e\,du^2 + g\,dv^2, \tag{1}$$

dove e e g saranno note funzioni di u e v. La superficie S′ sarà sempre riferita a un sistema isotermo (u', v') e saranno mantenute le notazioni adottate nella nostra Nota (pp. 663-664).

Poniamo inoltre

$$\sqrt{\frac{e}{g}} = \varphi(u, v) = \varphi, \tag{2}$$

[1] Vedi questi Rendiconti, vol. XX, serie 5ª, 1° sem., fasc. 9°, pp. 663-667.

dimodochè l'equazione differenziale delle lossodromiche di S è

$$\frac{dv}{du} = a\varphi, \tag{3}$$

essendo a una costante ([1]).

Le funzioni incognite u' e v' devono in questo caso sodisfare al sistema

$$\left\{\begin{aligned} &\frac{\frac{\partial u'}{\partial u}\frac{\partial v'}{\partial v} - \frac{\partial u'}{\partial v}\frac{\partial v'}{\partial u}}{\frac{\partial u'}{\partial u}\frac{\partial u'}{\partial v} + \frac{\partial v'}{\partial u}\frac{\partial v'}{\partial v}} = \pm h, \\ &\frac{\left(\frac{\partial u'}{\partial u}\right)^2 + \left(\frac{\partial v'}{\partial u}\right)^2}{\left(\frac{\partial u'}{\partial v}\right)^2 + \left(\frac{\partial v'}{\partial v}\right)^2} = k^2\varphi^2; \end{aligned}\right. \tag{4}$$

che si riduce all'antico per $\varphi = 1$ [cfr. la Nota citata, formole (11)].

Una trasformazione algebrica permette di trasformare il sistema (4) nel seguente sistema lineare

$$\left\{\begin{aligned} \frac{\partial u'}{\partial u} &= \mp \frac{1}{h}\frac{\partial v'}{\partial u} + k\frac{\sqrt{1+h^2}}{h}\varphi\frac{\partial v'}{\partial v}, \\ \frac{\partial v'}{\partial u} &= \pm \frac{1}{h}\frac{\partial u'}{\partial u} - k\frac{\sqrt{1+h^2}}{h}\varphi\frac{\partial u'}{\partial v}. \end{aligned}\right. \tag{5}$$

Dalle (5) si ottiene l'equazione

$$\varphi\frac{\partial^2 u'}{\partial u^2} - 2km\varphi^2\frac{\partial^2 u'}{\partial u\,\partial v} + k^2\varphi^3\frac{\partial^2 u'}{\partial v^2} = \mathrm{U}\frac{\partial u'}{\partial u} - k^2\varphi^2\mathrm{V}\frac{\partial u'}{\partial v}, \tag{6}$$

avendo posto

$$\frac{\partial\varphi}{\partial u} = \mathrm{U}, \quad \frac{\partial\varphi}{\partial v} = \mathrm{V} \quad ; \quad \pm\frac{1}{\sqrt{1+h^2}} = m. \tag{7}$$

La (6) è integrabile col metodo di Monge. Formiamo le note equazioni ausiliarie

$$\left\{\begin{aligned} dv^2 + 2km\varphi\,du\,dv + k^2\varphi^2\,du^2 &= 0, \\ \varphi\,dp\,dv + k^2\varphi^3 dq\,du - (\mathrm{U}p - k^2\varphi^2\mathrm{V}q)\,du\,dv &= 0, \end{aligned}\right. \tag{8}$$

([1]) È degno di nota che l'equazione differenziale delle lossodromiche di una superficie S, rispetto alle linee v (o u) d'un suo sistema curvilineo *qualunque* (u, v), contiene come caso particolare quella da cui dipende la ricerca dei sistemi isotermi di S. Nel caso nostro, supponendo che nella (3) a sia in generale un numero complesso, basta in particolare porre a eguale all'unità immaginaria i.

essendo

$$(9)\qquad p=\frac{\partial u'}{\partial u}\quad,\quad q=\frac{\partial u'}{\partial v}\,.$$

Dalla 1ª delle (8) ricaviamo

$$\frac{dv}{du}=-k\varphi(m\pm i\sqrt{1-m^2}),$$

dove è $1-m^2>0$.

Poniamo per brevità

$$(10)\qquad g_1=-k(m+i\sqrt{1-m^2})\quad,\quad g_2=-k(m-i\sqrt{1-m^2}),$$

e cominciamo dal considerare l'equazione

$$(11)\qquad \frac{dv}{du}=g_1\varphi\,.$$

Se, come abbiamo supposto, si conosce l'equazione delle lossodromiche di S in termini finiti, cioè l'integrale generale di (3), avremo anco l'integrale generale di (11) cambiando in quello di (3) a in g_1. Sia dunque

$$(12)\qquad v=f(u\,,g_1\,,c)=f_1$$

l'integrale generale di (11), essendo c una costante arbitraria.

Poniamo

$$(13)\qquad \varphi_1=\varphi(u\,,v)_{v=f_1}\;,\;\mathrm{U}_1=(\mathrm{U})_{v=f_1}\;,\;\mathrm{V}_1=(\mathrm{V})_{v=f_1}\,.$$

La 2ª delle (8), tenuto conto delle (11), (12), (13), si trasforma in quest'altra:

$$(14)\qquad g_1dp+k^2\varphi_1\,dq-g_1\left(\frac{\mathrm{U}_1}{\varphi_1}p-k^2\varphi_1\mathrm{V}_1q\right)du=0\,,$$

la quale, com'è facile verificare, è completamente integrabile. Il suo integrale è

$$(15)\qquad g_1p+k^2\varphi_1q-\mathrm{C}g_1e^{\int\frac{\mathrm{U}_1}{\varphi_1}du}=0\,,$$

essendo C una costante arbitraria.

Poniamo

$$(16)\qquad e^{-\int\frac{\mathrm{V}_1}{\varphi_1}du}=\Phi(u\,,g_1\,,c)\,.$$

Supponiamo di poter risolvere la (12) rispetto alla costante c e di avere

$$c = \theta(u, v, g_1) = \theta_1 . \tag{17}$$

Introducendo questo valore di c nella (15) e risolvendo quest'ultima rispetto all'altra costante C, si ottiene

$$C = \left(p + \frac{k^2\varphi}{g_1} q\right) \Phi_1 , \tag{18}$$

essendo

$$\Phi_1 = \Phi(u, g_1, \theta_1) . \tag{19}$$

Allora un integrale intermedio di (6) è

$$\left(p + \frac{k^2\varphi}{g_1} q\right) \Phi_1 = F_1(\theta_1) , \tag{20}$$

dove F_1 è simbolo di funzione arbitraria.

Se indichiamo con θ_2 e Φ_2 ciò che diventano le funzioni θ_1 e Φ_1 quando in quest'ultime si sostituisca g_2 invece di g_1, un altro integrale intermedio di (6) è evidentemente

$$\left(p + \frac{k^2\varphi}{g_2} q\right) \Phi_2 = F_2(\theta_2) , \tag{21}$$

essendo F_2 simbolo di altra funzione arbitraria.

Notiamo le identità, facili a verificare:

$$\left\{ \begin{aligned} & \frac{\partial\theta_1}{\partial u} + g_1\varphi \frac{\partial\theta_1}{\partial v} = 0 \ , \quad \frac{\partial\theta_2}{\partial u} + g_2\varphi \frac{\partial\theta_2}{\partial v} = 0 , \\ & \frac{\varphi}{\Phi_1}\left[\frac{\partial\Phi_1}{\partial u} + g_1\varphi \frac{\partial\Phi_1}{\partial v}\right] = \frac{\varphi}{\Phi_2}\left[\frac{\partial\Phi_2}{\partial u} + g_2\varphi \frac{\partial\Phi_2}{\partial v}\right] = -U . \end{aligned} \right. \tag{22}$$

Se consideriamo ora (20) e (21) come equazioni simultanee per determinare p e q, i valori di p e q dedotti, come è noto, rendono integrabile la $du' = p\,du + q\,dv$. Otteniamo, badando alle (9),

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial u'}{\partial u} &= \frac{1}{g_1 - g_2}\left[g_1 \frac{F_1(\theta_1)}{\Phi_1} - g_2 \frac{F_2(\theta_2)}{\Phi_2}\right] , \\ \frac{\partial u'}{\partial v} &= \frac{1}{(g_1 - g_2)\varphi}\left[\frac{F_2(\theta_2)}{\Phi_2} - \frac{F_1(\theta_1)}{\Phi_1}\right] . \end{aligned} \right. \tag{23}$$

E quindi dalle (5) segue, introducendo le (23) e tenendo conto di (7) e (10),

$$(24)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial v'}{\partial u} = \dfrac{i}{g_1 - g_2}\left[g_1 \dfrac{F_1(\theta_1)}{\Phi_1} + g_2 \dfrac{F_2(\theta_2)}{\Phi_2}\right], \\ \dfrac{\partial v'}{\partial v} = \dfrac{-i}{(g_1 - g_2)\varphi}\left[\dfrac{F_1(\theta_1)}{\Phi_1} + \dfrac{F_2(\theta_2)}{\Phi_2}\right]; \end{cases}$$

e anco i secondi membri delle (24) sodisfanno alle condizioni necessarie e sufficienti per rappresentare le derivate parziali di una stessa funzione v': cosa che del resto si verifica subito con l'aiuto delle identità (22). Potremo dunque scrivere

$$(25)\qquad \begin{cases} u' = \dfrac{1}{g_1 - g_2}\displaystyle\int_{u_1}^{u}\left[g_1 \dfrac{F_1(\theta_1)}{\Phi_1} - g_2 \dfrac{F_2(\theta_2)}{\Phi_2}\right] du + \\ \qquad + \dfrac{1}{g_1 - g_2}\displaystyle\int_{v_1}^{v}\left[\dfrac{F_2(\theta_2)}{\varphi\Phi_2} - \dfrac{F_1(\theta_1)}{\varphi\Phi_1}\right]_{u=u_1} dv + \text{cost}, \\ v' = \dfrac{i}{g_1 - g_2}\displaystyle\int_{u_2}^{u}\left[g_1 \dfrac{F_1(\theta_1)}{\Phi_1} + g_2 \dfrac{F_2(\theta_2)}{\Phi_2}\right] du - \\ \qquad - \dfrac{i}{g_1 - g_2}\displaystyle\int_{v_2}^{v}\left[\dfrac{F_1(\theta_1)}{\varphi\Phi_1} + \dfrac{F_2(\theta_2)}{\varphi\Phi_2}\right]_{u=u_2} dv + \text{cost}, \end{cases}$$

essendo u_1, v_1, u_2, v_2 valori affatto arbitrari.

Note dunque θ_1 e θ_2, che derivano direttamente dall'integrale di (3) risoluto rispetto alla costante di integrazione, le formole di rappresentazione isodromica di S su S' son date per quadrature dalle (25): come si voleva dimostrare.

2. Consideriamo qualche caso particolare.

a) La φ è una costante eguale a 1. — Il sistema (u, v) costituisce allora un sistema isotermo sulla S. Ponendo $h = \operatorname{tg}\omega$ e tenendo presenti le (7) e (10), si può scrivere in questo caso

$$\theta_1 = ku + e^{\mp i\omega} v \;,\; \theta_2 = ku + e^{\pm i\omega} v \;,\; \Phi_1 = \Phi_2 = 1;$$

e dalle (25) si deduce facilmente, essendo Φ simbolo di funzione arbitraria,

$$(26)\qquad u' + iv' = \Phi(ku + e^{\pm i\omega} v);$$

come abbiamo già trovato nella Nota più volte citata [pag. 665, formola (17)].

Va ancora notato che anco le linee $v = costante$ della S' costituiscono una famiglia di linee isoterme: ciò si deduce facilmente dalla (26), ricordando che il sistema (u', v') di S' è per ipotesi isotermo (n. 1). Infatti con la trasformazione

$$\alpha = ku + \cos\omega . v \quad , \quad \beta = \sin\omega . v,$$

la (26) diviene

$$u' + iv' = \Phi(\alpha \pm i\beta).$$

Ora il sistema (α, β) è certamente isotermo sulla S', e poichè le linee β coincidono con le linee v, anco queste ultime sono isoterme sulla S'.

Pertanto possiamo concludere che *se la famiglia di linee fondamentali Γ scelta sulla* S *è isoterma, le linee corrispondenti alle Γ in una rappresentazione isodromica di* S *su* S' *costituiscono pure una famiglia isoterma.*

b) La φ è il quoto d'una funzione della sola u per una funzione della sola v. — Sia

$$\varphi = \frac{A(u)}{B(v)}.$$

Alle funzioni θ_1 e θ_2 si può dare la seguente forma:

$$\theta_1 = k\int A(u)\,du + e^{\mp i\omega}\int B(v)\,dv \quad , \quad \theta_2 = k\int A(u)\,du + e^{\pm i\omega}\int B(v)\,dv.$$

Segue inoltre

$$\Phi_1 = \Phi_2 = \frac{1}{A(u)};$$

e dalle (25) si ricava

$$u' + iv' = \psi\left(k\int A(u)\,du + e^{\pm i\omega}\int B(v)\,dv\right),$$

dove ψ è simbolo di funzione arbitraria.

Notiamo subito che questo caso si riconduce al precedente, giacchè nell'ipotesi fatta il sistema (u, v) della S è in fondo isotermo, e i parametri isometrici sono appunto $\int A(u)\,du$ e $\int B(v)\,dv$.

c) L'elemento lineare di S *è riducibile alla forma*

$$ds^2 = W\left[du^2 + (u + W_1)^2\,dv^2\right].$$

in cui W *e* W_1 *sono funzioni qualunque della sola v.*

Le superficie in discorso costituiscono una classe ben nota, e per W_1 eguale a una costante si riducono a superficie applicabili sulle superficie spirali [1]. Il problema della loro rappresentazione isodromica sopra una qualunque superficie S', riferita a un sistema isotermo (u', v'), è riducibile

[1] Vedi Darboux, *Leçons sur la théorie générale des surfaces*, III, pp. 82-83.

alle quadrature, quando su esse come linee fondamentali Γ si prendono le $v = \text{cost}$, rispetto alle quali l'equazione delle lossodromiche è

$$u = e^{\frac{v}{a}} \left[\frac{1}{a} \int W_1 e^{-\frac{v}{a}} dv + c \right].$$

Abbiamo in questo caso

$$\theta_1 = ue^{-\frac{v}{g_1}} - \frac{1}{g_1} \int W_1 e^{-\frac{v}{g_1}} dv \quad , \quad \theta_2 = ue^{-\frac{v}{g_2}} - \frac{1}{g_2} \int W_1 e^{-\frac{v}{g_2}} dv \,;$$

$$\Phi_1 = e^{\frac{v}{g_1}} \quad , \quad \Phi_2 = e^{\frac{v}{g_2}}.$$

Matematica — *Sopra gli autovalori delle equazioni integrali a nucleo non simmetrico.* Nota di Ernesto Laura, presentata dal Socio C. Somigliana.

Il sig. Beudixon ha dato in Acta Mathematica, t. 25, pag. 360, un notevole teorema sopra le equazioni secolari, il quale parmi possa estendersi facilmente alle equazioni integrali. Di questo teorema dò una dimostrazione leggermente diversa da quella originaria di questo autore, dimostrazione la quale permette la suddetta estensione.

A questo scopo mi servirò della teoria delle sostituzioni nella sua forma più elementare come già ho avuto occasione [1] di usare in un altro mio lavoro.

Indichiamo con Δ una sostituzione dei complessi di ordine n, e con $|\Delta|$ il determinante della sua matrice. Se λ indica una quantità secolare, l'equazione in λ:

$$|\Delta - \lambda| = 0 \tag{1}$$

indicherà l'equazione secolare relativa al determinante $|\Delta|$. Ad ogni radice λ di (1), l'equazione

$$\lambda \overline{x} = \Delta \overline{x} \tag{2}$$

è soddisfatta da complessi $\overline{x}$ non identicamenti nulli. Sia $\lambda_1 + i\lambda_2$ una radice imaginaria dell'equazione (1). Sia $\overline{x}_1 + i\overline{x}_2$ un complesso da cui la equazione (2) è soddisfatta quando per λ si pone $\lambda_1 + i\lambda_2$.

[1] E. Laura, *Sopra una classe generale di vibrazioni dei mezzi isotropi.* Atti della R. Accad. di Torino, vol. XLVI.

Supposto allora Δ a coefficienti reali, consegue dalla (2):

$$\begin{cases} \lambda_1 \overline{x}_1 - \lambda_2 \overline{x}_2 = \Delta \overline{x}_1 \\ \lambda_2 \overline{x}_1 + \lambda_1 \overline{x}_2 = \Delta \overline{x}_2 . \end{cases} \tag{3}$$

Dalle quali equazioni si trae (il segno $\times$ indicando prodotto scalare):

$$\lambda_1 (\overline{x}_1^2 + \overline{x}_2^2) = \overline{x}_1 \times \Delta \overline{x}_1 + \overline{x}_2 \times \Delta \overline{x}_2 . \tag{4}$$

Mediante una trasformazione ortogonale sopra i complessi $\overline{x}$ determinabile in modo unico, riduciamo le forme quadratiche:

$$\overline{x}_1 \times \Delta \overline{x}_1 \qquad \overline{x}_2 \times \Delta \overline{x}_2$$

alle loro forme Canoniche. I coefficienti α_i di queste forme sono allora come è ben noto le radici dell'equazione secolare:

$$\left| \frac{\Delta + \Delta'}{2} - \alpha \right| = 0 , \tag{5}$$

nella quale Δ' è la sostituzione coniugata [1] di Δ.

L'equazione (4) diviene con ciò:

$$\lambda_1 \sum_{i=1}^{n} [y_1^{(i)2} + y_2^{(i)2}] = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i (y_1^{(i)2} + y_2^{(i)2}) \tag{6}$$

nella quale le $y_1^{(i)}, y_2^{(i)}$ indicano gli elementi dei complessi trasformati dei complessi $\overline{x}_1, \overline{x}_2$.

Dalla (6) consegue poi facilmente che λ_1 è, qualunque siano le $y_1^{(i)}$, $y_2^{(i)}$, compreso tra la massima e la minima delle quantità α_i, ossia tra la maggiore e la minore delle radici (tutte reali) dell'equazione (5). È questo il teorema del sig. Beudixon.

L'estensione di questo teorema alle equazioni integrali si fa ora facilmente tenendo presente un risultato del sig. Schmidt relativo allo sviluppo in serie di un nucleo simmetrico.

Consideriamo l'equazione integrale:

$$\lambda f(x) = \int_0^1 \varphi(x, y) f(y) \, dy$$

[1] Il termine *sostituzione contraria* usato nella Nota citata, pag. 13, è qui stato cambiato in *sostituzione coniugata* per seguire la terminologia più comunemente usata. Cfr. G. Burali-Forti e R. Marcolongo, *Omografie vettoriali con applicazioni alle derivate rispetto ad un punto e alla fisica mat.*, Torino, 1909.

il nucleo $\varphi(x, y)$ essendo qualunque (però reale). Sia λ complesso e si ponga

$$\lambda = \lambda_1 + i\lambda_2 .$$

L'autofunzione corrispondente sia:

$$f_1(x) + if_2(x) .$$

Dalla (7), separando la parte reale e l'imaginaria, consegue:

$$(8) \qquad \begin{cases} \lambda_1 f_1(x) - \lambda_2 f_2(x) = \int_0^1 \varphi(x, y)\, f_1(y)\, dy \\ \lambda_1 f_2(x) + \lambda_2 f_1(x) = \int_0^1 \varphi(x, y)\, f_2(y)\, dy . \end{cases}$$

Dalla quale:

$$\lambda_1 \int_0^1 [f_1^2(x) + f_2^2(x)]\, dx =$$

$$= \int_0^1 f_1(x)\, dx \int_0^1 \varphi(x, y)\, f_1(y)\, dy + \int_0^1 f_2(x)\, dx \int_0^1 \varphi(x, y)\, f_2(y)\, dy .$$

Ed anche:

$$(9) \qquad \begin{aligned} &\lambda_1 \int_0^1 [f_1^2(x) + f_2^2(x)]\, dx = \\ &= \int_0^1 \int_0^1 \frac{\varphi(x, y) + \varphi(y, x)}{2} [f_1(x)\, f_1(y) + f_2(x)\, f_2(y)]\, dx\, dy . \end{aligned}$$

Il nucleo

$$\frac{\varphi(x, y) + \varphi(y, x)}{2}$$

è simmetrico e i suoi autovalori sono reali. Sieno questi ultimi:

$$\frac{1}{\alpha_1}, \frac{1}{\alpha_2}, \ldots$$

e le corrispondenti autofunzioni normalizzate sieno:

$$\psi_1(x), \psi_2(x), \ldots$$

Si ha allora [1]:

$$\frac{\varphi(x, y) + \varphi(y, x)}{2} = \sum_i^\infty \alpha_i\, \psi_i(x)\, \psi_i(y)$$

[1] Cfr. E. Schmidt, Mathematische Annalen, Bd. LXIV.

e la serie del 2° membro sia uniformemente convergente. Dalla (9) si deduce:

$$
\begin{aligned}
(10) \qquad & \lambda_1 \int_0^1 [f_1^2(x) + f_2^2(x)]\, dx = \\
& = \sum_{i=1}^{\infty} \alpha_i \left\{ \left[\int_1^1 \psi_i(x)\, f_1(x)\, dx \right]^2 + \left[\int_0^1 \psi_i(x)\, f_2(x)\, dx \right]^2 \right\}.
\end{aligned}
$$

Per la disuguaglianza di Bessel si ha ora:

$$
\int f_1^2(x)\, dx > \sum_i \left[\int f_1(x)\, \psi_i(x)\, dx \right]^2 .
$$

Consegue perciò che λ_1 è maggiore della minore delle quantità α_i.

Si ha perciò il teorema: *La parte reale del reciproco, di ogni autovalore dell'equazione integrale*

$$
f(x) = \lambda \int_2^1 \varphi(x, y)\, f(y)\, dy
$$

è maggiore della minore delle quantità

$$
\alpha_1, \alpha_2, \ldots
$$

essendo $\frac{1}{\alpha_i}$ *gli autovalori dell'equazione integrale a nucleo simmetrico*:

$$
f(x) = \lambda \int_0^1 \frac{\varphi(x, y) + \varphi(y, x)}{2}\, f(y)\, dy .
$$

Dall'eguaglianza (10) consegue ancora: *Condizione sufficiente affinchè la parte reale di ogni autovalore dell'equazione integrale*

$$
f(x) = \lambda \int_0^1 \varphi(x, y)\, f(y)\, dy
$$

sia positiva, è che l'equazione integrale:

$$
f(x) = \lambda \int_0^1 \frac{\varphi(x, y) + \varphi(y, x)}{2}\, f(y)\, dy
$$

abbia tutti i suoi autovalori positivi.

Questo teorema può avere applicazioni in Fisica-Matematica, che spero indicare fra breve.

Geologia. — *Il Pliocene dell'isola di Citera.* Nota di B. Nelli, presentata dal Socio C. De Stefani.

I fossili che formano oggetto di questo mio breve studio trovansi nel Museo geologico di Firenze e furono raccolti dal prof. Carlo Forsyth Major in diverse località.

Tralasciando di parlare di altri che si sono occupati dell'isola di Citera o Cerigo, una delle isole Jonie, rammenterò solo il Jameson (1) che primo accennò ai terreni pliocenici e il dott. Richard Leonhard che nel 1899 (2) in una sua monografia geografica tratta anche della costituzione geologica dell'isola.

Quest'autore ci fa sapere che il neogene dell'isola è sommamente fossilifero, ricco d'individui più che di specie. Vi si trovano banchi di ostriche e specialmente verso la parte orientale di Kastrissianika, dove compariscono *Pecten septemradiatus* Müll., *P. Pandorae* Desh., *P. flabelliformis* Desh., inoltre lo *Spondylus quinquecostatus* Desh.

In base a queste considerazioni l'autore ritiene perfettamente coincidente la formazione neogenica di Citera con quelle meridionali del Peloponneso e cioè verosimilmente riferibile al pliocene inferiore, specialmente, egli dice, agli strati levantini.

I diversi campioni di rocce che possediamo sono rappresentati da sabbie, oppure da brecciole a piccoli elementi calcarei bianchi, rossi o scuri, fra i quali compariscono numerosi frammenti di diaspri e di selce rossa o grigia. Questi frammenti provengono certamente da calcari con selce di varia età, specialmente giurassici, così estesi nei monti della stessa Citera, nonchè della Grecia e delle vicine isole.

Il prof. Chelussi che ha esaminato le sabbie, fa sapere che queste contengono circa il 45 % di carbonato calcico e lasciano un residuo finissimo, microscopico.

La separazione col liquido a peso specifico superiore a 2,9 dà una piccolissima parte pesante. In essa i minerali che si ha potuto determinare sono: *glaucofane* a colori pallidissimi e perciò riferibile alla pallida *gastaldite*, *rutilo* non troppo frequente in cristalletti, *zircone* piuttosto abbondante, i cui cristalletti mostrano gli spigoli leggermente arrotondati, indizio di lunga flui-

(1) 1836-37. — Jameson Robert, *Notes on the natural history and statistics of the island of Cerigo and its dependencies* (Edimburg New Philosophical Journ. Vol. XXI, XXII).

(2) 1899. — R. Leonhard, *Die Insel Kythera.* (Petermanns Mitteilungen Ergänzungsheft; n. 128, p. 7 e seg.).

tazione, avendo lo *zircone* il n. 7 della scala delle durezze. Inoltre si trova la *tormalina* bruna, estremamente rara; il *granato* in frammenti, molto raro; forse l'*amfilolo* verde; la *biotite*; la *muscovite*; la *magnetite*, rara; probabilmente la *cloritoide*: un granulo molto più grosso degli altri, quasi opaco, ha un accenno al pleocroismo dal verde oliva al verde bluastro con indice di rifrazione superiore a 1,66.

Molti altri granuli sono indeterminabili e per la loro piccolezza e per la loro alterazione.

Questi elementi accennano a derivazione dalle rocce cristalline segnalate a nord dell'isola e pur frequenti, anche con *glaucofane*, nelle isole e nella terra ferma circonvicine.

Quei campioni di rocce che mostransi molto calcarei sono specialmente costituiti da materiali frammentizî d'origine organica, fra i quali in prevalenza sono le *nullipore*, nonchè numerosi frammenti di anellidi del gen. *Ditrupa* e *Protula* e frammenti di briozoari.

La compattezza di queste roccie è piuttosto variabile, poichè talora, quando sono molto sabbiose, sono facilmente disgregabili; talora invece, quando l'elemento calcareo è in prevalenza, si mostrano i detriti tenacemente cementati.

In quelle prevalentemente sabbiose i piccoli *Pecten*, come il *P. scabrellus* ed il *P. opercularis* in special modo, sono così numerosi da costituire dei veri conglomerati conchigliari. Altri conglomerati sono quasi esclusivamente costituiti dal *P. Bosniasckii*.

Le specie che io ho osservato non sono molte, ma tutte di mare poco profondo: tenuto conto anche della presenza delle *nullipore*, questa formazione marina appartiene alla zona delle laminarie. Se poi si considera che delle nostre specie nemmeno la metà sono viventi; che tutte, anche quelle poche citate da Leonhard, trovansi nel pliocene, e che per di più fra queste ne abbiamo diverse che sono esclusivamente plioceniche, dobbiamo ammettere che questa formazione sia da ascriversi al pliocene, marino, litorale, per quanto si è detto, e perciò *astiano*, quale si conosce pure in Creta e nella vicina Morea equivalente, ma diverso dal piano *levantino* dei geologi austriaci, che è essenzialmente continentale.

Le specie sono le seguenti e di esse ho indicato solo alcune località plioceniche corrispondenti, che trovansi nelle regioni contermini.

Ho poi contrassegnato con un asterisco le specie esclusivamente plioceniche e con doppio asterisco le specie tuttora viventi. Fra le più caratteristiche del Pliocene troviamo appunto il *Clypeaster pliocenicus*, la tipica *Turritella triplicata*, il *Pecten Bosniasckii* con la var. *nigromagnus*. Il *P. latissimus*, la *Perna Soldani*, la *Venus gigas*, lo *Spondylus crassicosta*, il *Clypeaster altus* trovansi anche nel Miocene. L'*Echinolampas* è nuovo.

Echinodermi.

**Clypeaster pliocenicus* Seguenza. — Questa specie, come fa notare il Seguenza (1), si distingue dal miocenico *C. altus* (Leske) per una minore elevazione, per il margine più largo ed appianato e per gli ambulacri meno estesi e meno sporgenti. Questi caratteri compariscono direttamente nei nostri esemplari.

Fra i *Clypeaster* del pliocene di San Miniato (Toscana), che si trovano nel Museo geologico di Firenze, molti dei quali riferibili al *C. pliocenicus*, ho notato un esemplare di questa forma che era stato dal Désor denominato *in schedis C. Etruscus.*

Debbo notare come il *C. aegyptiacus* Wright delle sabbie di Gizeh in Egitto, ritenute plioceniche dal Beyrich, è sinonimo di *C. pliocenicus* Seguenza, come mi resulta dall'esame di esemplari originali.

La specie secondo il Seguenza è caratteristica del pliocene inferiore della Calabria. Probabilmente è stata indicata a Creta insieme alla specie seguente col nome unico di *C. altus* (2).

Clypeaster altus (Leske). — Due esemplari distinguibili dalla specie precedente per la loro forma più elevata e per il margine non appianato. Questa specie come fa notare il Simonelli (3) era considerata come caratteristica del miocene prima che egli la trovasse nel pliocene di Pianosa. Esemplari riferibili a questa forma, come ho potuto anch'io osservare fra i *Clypeaster* di San Miniato, si mostra abbastanza frequentemente nei terreni che sono senza dubbio pliocenici.

È stato indicato a Creta dal Simonelli (4) e dal Michelin.

**Echinolampas cythereus* Stefanini (in schedis). — Un solo esemplare assai ben conservato, per quanto non intero. È forma nuova che verrà illustrata prossimamente dal dott. Stefanini.

Briozoari.

**Membranipora aperta* Bk. — Due esemplari.

***Myriozoum truncatum* Pallas. — Diversi frammenti.

(1) 1877-1880. Seguenza G., *La formaz. terz. nella prov. di Reggio* (*Calabria*), Reale Acc. dei Lincei, pag. 215

(2) 1862. — Michelin M., *Monographie des Clypéastres fossiles* (Mém. de la Soc. géol. de France, 2e série, tome VII, pag. 124).

(3) 1889 — Simonelli V., *Terreni e fossili dell'isola di Pianosa nel Mar Tirreno* (Boll. del R. Com. geol., pag. 35).

(4) 1894. — Simonelli V., *Appunti sulla costituzione geologica dell'isola di Candia* (R. Acc. d. Lincei, vol. III, serie 5a, pag 265).

***Cribrillina* cfr. *radiata* Moll. — Un esemplare; non è pero troppo ben conservato per una sicura determinazione.

Schizoporella sp. — Un gruppo di zoecri, che per la loro calcificazione non sono specificamente determinabili.

Crostacei.

***Balanus spongicola* Brown. — Diversi esemplari piccoli riuniti in gruppi sopra due valve di *Pecten Bosniasckii* ed un grande esemplare sopra una valva di *P. latissimus*.

Anellidi.

***Ditrupa cornea* L. — Diversi frammenti. È indicata a Creta (Bonarelli) [1].

Protula Isseli Rovereto. — Un esemplare e dei frammenti.

Gasteropodi.

Fusus sp. — Un esemplare non determinabile.

** *Cerithium* (*Bittium*) *reticulatum*. Da Costa var. *scabra* Olivi. — Qualche impronta.

**Turritella triplicata* Brocchi. — Un nucleo ed un' impronta.

***Vermetus arenarius* L. — Un nucleo.

Lamellibranchi.

***Ostrea pusilla* Brocchi = *O. stentina* Payradeau. — Sono individui di grandissime dimensioni, allungati, solidissimi come l'*O. crassissima* Lk., il cui tipo credo limitato al Miocene. Da giovani evidentemente debbono avere altra forma. Appartengono al tipo delle *Ostreae* allungate pur viventi nel Mediterraneo e fossili nel Pliocene, tipo parallelo e diverso da quello dell'*O. edulis*. Credo che la *Pycnodonta pedemontana* Mayer, l'*Ostreola Forskalii* Chemn., l'*Ostreola pusilla* Br. e la *Crassostrea crassissima* Lk. *pro parte* di Sacco siano tutti sinonimi.

Il nome di *O. pusilla* Brocchi sarebbe veramente il più antico e dovrebbe essere preferito a tutti, sebbene prescelto per individui giovanissimi appena sviluppati. In altro mio lavoro trattando della questione avevo fatto notare come l'*O. plicata* Chemn. e l'*O. plicatula* Gmel., nomi più antichi

[1] 1901. — Bonarelli G., *Appunti sulla costituzione geologica dell'isola di Creta* (Atti della R. Acc. dei Lincei, vol. III, serie 5ª, pag. 537).

di quello del Brocchi, e adottati da molti autori per forme simili viventi, non possano esser riferibili alla specie vivente nel Mediterraneo secondo le figure di Chemnitz e quella del Gualtieri alla quale lo Chemnitz si riferisce.

Feci anche notare come il nome di *O. plicatula* sia insostenibile; per cui adottai per la specie vivente nel Mediterraneo e nell'Adriatico il nome di *O. stentina* Payr. (1). È indicata nella Morea (Deshayes), come pure a Candia col nome di *Ostrea crassissima* Lk. (Simonelli).

***Ostrea lamellosa* Brocchi. — Alcuni esemplari, uno dei quali con ambedue le valve. È indicata a Creta da Bonarelli (pag. 538), nella Morea da Deshayes (pag. 125). Alcuni la ritengono riferibile alla *O. edulis* L. vivente.

***Anomia ephippium* L. var. *sulcata* Poli. — Un esemplare rappresentato da una valva sinistra.

Spondylus crassicosta Lk. — Tre valve ed un nucleo. È indicato nel pliocene della Morea (Deshayes) (2), come pure a Cerigo (Leonhard) col nome di *S. quinquecostatus* Desh. (3).

***Pecten* (*Aequipecten*) *opercularis* L. var. *Audoini* Pay. — Specie abbondantissima. Bonarelli la cita pure a Creta col nome di *P. Audoini*.

**Pecten* (*Aequipecten*) *scabrellus* Lk. (= *P. Pandorae* Desk.). — Alcuni esemplari, i quali più che alla forma tipica pliocenica sono rispondenti alla forma di Monte Mario, figurata da Cerulli-Irelli (4), per ciò, salvo il minor numero delle coste vicini al *P. opercularis*.

Il Sacco fa notare come il *P. Pandorae* Desh. debba conservarsi come un esemplare non completamente adulto di *P. scabrellus*. Leonhard cita la specie a Citera (*P. Pandorae*) ed il Bonarelli a Creta (*P. sarmenticius* Goldf.), dove è indicata pure dal Simonelli.

**Pecten* (*Flabellipecten*) *Bosniasckii* De Stef. e Pant. — È specie abbondantissima. I nostri esemplari sono riferibili in parte, quelli di minori dimensioni, al tipico *P. Bosniasckii*, in parte gli esemplari grandi, al *P. nigromagnus* Sacco. Le graduazioni di forma che presentano fra l'uno e l'altro tipo non permettono di distinguere quest'ultimo come specie diversa, ma tutto al più può ritenersi come una varietà della specie, come l'aveva dapprima ritenuta il Sacco (pag. 75).

Debbo notare fra i nostri esemplari un individuo completo con ambedue le valve, un angolo apicale meno ottuso e con valva inferiore la quale pre-

(1) 1900. — Nelli B., *Fossili miocenici dell'Appennino aquilano* (Boll. Soc. geol. it., vol. XIX, pag. 384).

(2) 1833 — *Expédition scientifique de Morée.* Tome III, Mollusques par Deshayes, pag. 121.

(3) Ibid.

(4) 1907 — Cerulli-Irelli, *Fauna malacologica mariava.* Parte prima. Palaeontographia italica, vol. XIII, tav. V, fig. 5.

senta sul lato posteriore due costole solcate e tutte più o meno evidentemente striate longitudinalmente; però il numero delle coste non essendo diverso da quello della specie citata, e non avendo fra i tanti che un solo esemplare, non credo poterlo tenere distinto con sicurezza, tanto più che anche il *P. flabelliformis* Br., donde questa specie deriva, presenta talora simili strie.

Pecten (*Macrochlamys*) *latissimus* (Br.). — Un grande esemplare con ambedue le valve. È indicato a Candia (Simonelli) e nella Morea col nome di *P. laticostatus* Lk. (Deshayes).

***Pecten jacobaeus* L. — Una valva superiore. È indicato nella Morea da Deshayes.

Perna Soldanii Desh. — Alcuni esemplari.

**Mytilus scaphoides* Brn. — Una valva destra.

***Pectunculus pilosus* L. — Un nucleo.

***Chama gryphina* Lk. — Un nucleo.

Venus gigas Lk. (*V. umbonaria* Lk. et auct.). — Due grandi esemplari rappresentati da nuclei.

**Glycymeris Faujasi* Mén. — Un esemplare.

***Lucina fragilis* Phil. — Un nucleo di valva sinistra.

VERTEBRATI-CETACEI.

Balaenoptera sp. — Una cassa timpanica.

Mineralogia. — *Minerali che accompagnano il giacimento ferrifero della Buca della Vena presso Stazzema (Alpi Apuane)* [1]. Nota di U. PANICHI, presentata dal Socio G. STRUEVER.

La Buca della Vena, nota soprattutto come giacimento di magnetite con ematite e limonite, è citata anche, da A. D'Achiardi, come « esempio di associazione della calcite alle masse ferree » [2], in modo analogo a quanto accade a Campiglia ed a Rio Marina.

Recenti scavi hanno messo a nudo nuove cristallizzazioni, ed in una mia visita ne ho raccolti varî campioni che mi sembrano non indegni di un breve cenno.

Massa dominante. — Si tratta di una formazione di sostanza complessivamente rosso-bruna, interposta fra la roccia calcarea e la massa del minerale di ferro. La parte predominante è cristallina, a grandi scaglie, lucen-

(1) Al prof. F. Millosevich, nel cui Gabinetto in Firenze ho eseguito in gran parte questo lavoro, porgo i più vivi ringraziamenti.

(2) *Mineralogia della Toscana*, vol. I, pag. 154.

tezza sub-resinosa, struttura cavernosa, colore rosso-bruno. Si scioglie con facilità e con effervescenza in HCl diluito, dando non poco residuo bruno; si scioglie senza residuo in HCl a caldo, ed ha fornito la seguente composizione [1]:

CaO	52,58
FeO	1,21
MnO	0,98
CO^2	43,10
H^2O	2,46
	100,33

La sostanza dunque è essenzialmente una calcite ferro-manganesifera, ed è notevole la quantità d'acqua che essa contiene. Il suo peso specifico, determinato sulla polvere, ha dato 2,88. Il romboedro di sfaldatura ottenuto rompendo le scaglie, ha dato, come media di quattro misure, 74°,43′,20″.

Druse di calcite. — Molte cavità della massa suddetta, sono tappezzate di cristalli ora limpidi ed incolori, ora bruno-rossastri. Questi due tipi non sono fra loro mescolati, ma occupano plaghe distinte; gli uni e gli altri hanno abito romboedrico.

I cristalli bruni (lunghezza media 3-6 mm.) hanno faccie piane ma poco lucenti, anzi quasi spulite, e minutamente porose; presentano tutti la combinazione delle due sole forme:

$$f = 1\bar{1}1\,(02\bar{2}1) \quad , \quad a = 10\bar{1}\,(11\bar{2}0),$$

delle quali la prima ha sempre il maggiore sviluppo. Lo spigolo polare di $\{11\bar{1}\}$ è molto prossimo a 101°,9′, e perciò si tratta di calcite e non di siderite.

I cristalli incolori sono di calcite pura, ed in essi ho riconosciute le seguenti forme:

$$\{55\bar{7}\} \equiv \{04\bar{4}1\}$$
$$\{100\} \equiv \{10\bar{1}1\}$$
$$\{110\} \equiv \{01\bar{1}2\}$$
$$\{15.3.\bar{9}\} \equiv \{44\bar{8}3\}$$
$$\{50.30.\bar{5}\bar{4}\} \equiv \{7.28.\bar{3}\bar{5}.9\}$$
$$\{10\bar{1}\} \equiv \{11\bar{2}0\}$$

Di queste, la predominante è sempre il romboedro inverso $\{55\bar{7}\}$, già noto per la calcite (η di Hauy), ma alquanto raro (mentre è assai frequente

[1] L'anidride carbonica è qui determinata col metodo di Fresenius-Classen. Calcolandola sulle percentuali delle basi, sarebbe 42,85 %, e perciò il totale diverrebbe 100,08. L'acqua perduta per calcinazione dalla sostanza (polverizzata e tenuta otto giorni in essiccatore), venne raccolta in tubo a cloruro di calcio saturato precedentemente d'anidride carbonica.

il suo corrispondente diretto). La sua posizione è assai vicina a quella del romboedro inverso $\{11\bar{1}\}$ frequente nella calcite e presente nella calcite bruna or ora descritta; però se ne distingue in modo netto perchè più allungato (l'angolo polare differisce, nelle due forme, di oltre 13°). Le faccie di $\{55\bar{7}\}$ sono lucenti e piane, talvolta anche un po' curve in vicinanza degli spigoli che esse fanno colle faccie di $\{10\bar{1}\}$, talchè al goniometro si hanno sfumature d'immagini che nella misura dello spigolo polare porterebbero ad angoli maggiori (fin verso i 116°-117°).

Il romboedro diretto $\{100\}$ accompagna spesso la forma predetta, e a volte prende un discreto sviluppo; secondo le sue faccie, sempre piane e lucenti, i cristalli si sfaldano con facilità, i suoi spigoli polari sono spesso troncati da faccette piccolissime ma brillanti di $\{110\}$.

Lo scalenoedro diretto $\{15.3.\bar{9}\}$ è assai frequente, ma ha faccie poco lucenti.

Lo scalenoedro inverso $\{50.30.\bar{54}\}$ l'ho osservato soltanto su due cristalli e con minimo sviluppo. Al goniometro riflessi sfumati, ma certi.

Valori misurati	N.	Valori estremi	Medie	Valori calcolati
$55\bar{7}:100$	2	59°.2″-59°,26″	59°.14″	58.59′.7″
$55\bar{7}:5\bar{7}5$	3	113.18-116.00	114.35	114.10.18
$15.3.\bar{9}:15.\bar{9}.3$	2	54.01-54.32	54.16 ½	54.29.40
$50.30.\bar{54}:50.\bar{54}.30$	2	92.45-93.17	93.01	93.17.12

Manganite. — Tutta la massa è attraversata in varî sensi da vene di sostanza bruna, o nera, che in alcuni punti è pulverulenta, in altri ha lucentezza quasi metallica. Questa sostanza è in gran parte manganite: infatti in acido cloridrico a caldo sviluppa cloro; dalla soluzione precipita abbondante il manganese; scaldata in tubo chiuso, perde acqua. È intimamente commista colla calcite ferro-manganesifera; anzi talvolta si può osservare la manganite che pseudomorficamente assume faccie ed angoli del romboedro di sfaldatura della calcite.

Wad. — Colle vene di manganite è spesso associata una sostanza più bruna che si presenta concrezionata in minuti grani a struttura fibroso-raggiata ed anche come polvere nero-violacea vellutata. Essa, per solito, ricopre come un tappeto soffice e granulare la superficie di una calcite bianca compatta, minutamente saccaroide, in contatto colla manganite. Parmi che possa definirsi come wad, giacchè anch'essa è essenzialmente un minerale di manganese; nel tubo chiuso perde molta acqua, e dalla sua soluzione si ebbero deboli traccie di bario. È da notare che nella calcite bianca suddetta si trovano anche piccole venuzze di barite bianca. Le sferule fibroso-raggiate hanno spesso esternamente lucentezza metallica.

Magnetite. Siderite manganesifera. — Sparsi nella manganite si trovano cristalletti ottaedrici di magnetite; si trovano pure cristalli romboedrici di una siderite bruna, quasi nera (angolo di sfaldatura circa 73°), che, con saggi qualitativi, ho riscontrato essere ricca di manganese.

Orneblenda. — Nel wad pulverulento si trovano esili e rari cristallini neri prismatici, privi di faccie terminali, che al goniometro dànno l'angolo di circa 55°, riferibili all'amfibolo. Detti cristallini sono in parte anche cloritizzati.

Rodocrosite. — Sopra le incrostazioni di wad stanno a volte adagiate delle graziose cristallizzazioni costituite da piccoli gruppi di minutissimi cristallini con lucentezza vitrea e color roseo. Al microscopio essi appaiono ricchi di faccette brillanti; ma, data la loro piccolezza, non ho potuto studiarli cristallograficamente. E nemmeno, per la esigua quantità disponibile, ho pututo farne l'analisi chimica quantitativa; ma tutto mi porta a ritenere che si tratti di rodocrosite, della quale detti cristalli hanno l'aspetto e i caratteri. Infatti, un frammento, in tubicino con HCl, appena esposto alla fiamma, sprigionò una vistosa effervescenza; con la perla di sal di soda ebbi evidente reazione del manganese. Inoltre ottenni deboli traccie di ferro, e traccie decise di calcio.

Al microscopio sembra confermata la presenza del calcio; infatti la polvere, trattata su vetrino con acido solforico concentrato, a freddo, produsse per lenta evaporazione cristalli allungati, debolmente rosei, di aspetto clinoedrico, riuniti in gruppi per lo più raggiati; e, fra questi, altri cristallini esili ed incolori. I primi possono essere dovuti a formazione di solfato manganoso, o a qualche polisolfato di manganese e calcio o ferro; i secondi si presentano coi caratteri di cristalli di gesso.

Abbiamo dunque una rodocrosite calcifera, cioè un tipo comune di rodocrosite; ma essa è nuova per la regione. La sola rodocrosite, fin qui nota in Toscana, è quella zincifera di Rosseto (Elba), che solo da pochi mesi è stata descritta dal Manasse [1].

[1] *Sopra alcuni minerali della Toscana.* Mem. Soc. Tosc. Sc. nat., XXVII, Pisa 1911. L'A. cita, e a lui rimando, per le altre rodocrositi italiane, le pubblicazioni di Jervis, Fuchs e De Launay, Colomba, Millosevich.

Chimica. — *Sulla capacità degli alogenuri potassici di dare soluzioni solide, in rapporto colla temperatura.* Nota II^a di M. Amadori e G. Pampanini [1], presentata dal Socio G. Ciamician.

II. **Analisi termica.** — In una Nota precedente [2] abbiamo riferito il comportamento delle coppie KCl-KBr, KBr-KI, KCl-KI riguardo alla solubilità allo stato solido a bassa temperatura; riferiamo ora le esperienze eseguite allo stesso scopo ad alta temperatura con il mezzo dell'analisi termica.

Le esperienze vennero condotte fondendo le miscele dei due sali in un crogiolo di platino posto entro un secondo crogiolo di porcellana. Per mezzo di un forno elettrico a resistenza di filo di nickel costruito in laboratorio, la miscela veniva portata 50-60 gradi sopra il punto di fusione e quindi raffreddata lentamente. Alle temperature raggiunte le miscele dei due sali erano stabili e non volatilizzavano, pure usando il crogiolo aperto.

La temperatura veniva letta mediante un termoelemento Pt-PtRd immerso direttamente nella massa e un galvanometro Siemens ed Halske.

La quantità di miscela usata in ogni fusione era di 15 gr.

I punti di fusione dei tre sali puri risultarono:

KCl	774°
KBr	740°
KI	680°

Nessun punto di trasformazione si osserva termicamente lungo il raffreddamento.

1. KCl-KBr.

Il punto di solidificazione del bromuro viene lievemente abbassato per aggiunta di cloruro, la temperatura scende da 740° a 734°: alla stessa temperatura si giunge dal punto di solidificazione del cloruro puro per aggiunta di bromuro. La curva di cristallizzazione che si ottiene è una curva a minimo quasi piatto per cui riesce impossibile stabilire a quale concentrazione esso si trovi: esso giace tra 30 e 40 mol. % di KCl ed è solo 6 gradi più basso del punto di solidificazione del bromuro.

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

[2] Questi Rendiconti XX, II, 473, (1911).

Le curve di raffreddamento per le singole miscele mostrano nella solidificazione un solo rallentamento; esso s'avvicina molto ad un arresto, poichè dura al più 10-12 gradi; non si può quindi tracciare una seconda curva di cristallizzazione che ne indichi il termine. Nessun altro arresto o rallentamento si osserva anche quando si segua il raffreddamento fino a 200°.

Dalle curve di raffreddamento e dal diagramma di stato risulta che cloruro potassico e bromuro potassico ad alta temperatura dànno cristalli misti in tutti i rapporti con leggero minimo.

Tabella 1ª. — KCl-KBr.

Numero	°/₀ in peso		°/₀ molecolare		Temperatura di cristallizzazione
	KCl	KBr	KCl	KBr	
1	0	100	0	100	740
2	10	90	15.07	84.93	736
3	20	80	28.53	71.47	734
4	30	70	40 62	59.38	735
5	40	60	51.56	48.44	737
6	50	50	61.49	38.51	739
7	60	40	70.55	29.45	745
8	70	30	78.84	21.16	752
9	80	20	86.4	13.54	758
10	90	10	93.51	6.49	767
11	100	0	100	0	771

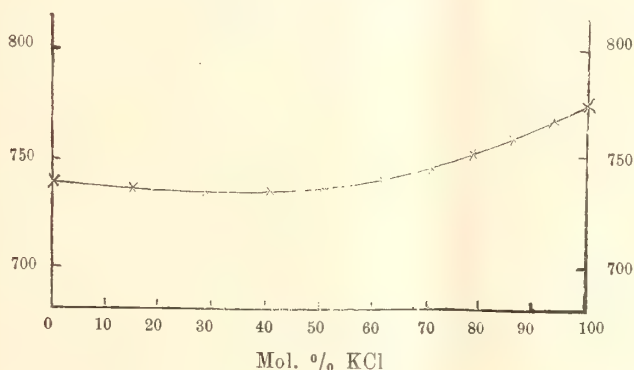



Fig. 1. — KCl-KBr.

La curva di cristallizzazione primaria tracciata da Ruff e Plato è assai simile alla nostra; il minimo è circa 10 gradi più basso del punto di solidificazione del bromuro e corrisponde a una concentrazione di circa 33 mol. °/₀ KCl.

2. KBr-KI.

Questa coppia si comporta in modo analogo alla precedente. La miscibilità allo stato solido ha luogo in tutti i rapporti. La curva di cristallizza-

zione ha un minimo un po' più accentuato a 664°, cioè 16 gradi più basso del punto di solidificazione dell'ioduro: questo minimo corrisponde a una concentrazione di 35-40 mol. °/₀ KBr.

Lungo il raffreddamento successivo alla solidificazione fino a 200° non si osserva nella temperatura nessun arresto o rallentamento anche adoperando una quantità maggiore di miscela (30 gr.)

Nella curva di cristallizzazione primaria di Ruff e Plato il minimo non esiste; la temperatura di solidificazione si mantiene costante dal punto di solidificazione dell'ioduro a 30 mol. °/₀ KBr.

TABELLA 2ª. — KBr-KI.

Numero	°/₀ in peso		°/₀ molecolare		Temperatura di cristallizzazione
	KBr	KI	KBr	KI	
1	0	100	0	100	680
2	5	95	6.84	93.16	675
3	10	90	13.41	86.59	672
4	15	85	19.75	80.25	668
5	20	80	25 85	74.15	665
6	25	75	31.70	68.30	664
7	30	70	37.41	62.59	664
8	40	60	48.18	51 82	670
9	50	50	58.24	41.76	676
10	60	40	67.66	32.34	684
11	70	30	76.49	23.51	697
12	80	20	84.80	15.20	710
13	90	10	92.62	7.38	724
14	100	0	100	0	740

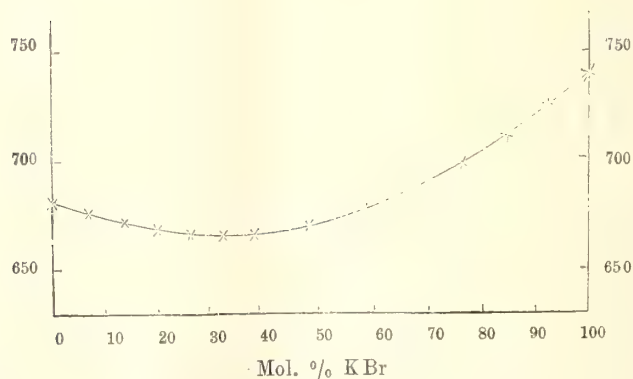



FIG. 2. — KBr-KI.

3. KCl-KI.

Per questa coppia di sali la miscibilità allo stato solido alle temperature di solidificazione non è completa.

TABELLA 3ª. — KCl-KI.

Numero	°/₀ in peso		°/₀ molecolare		Temperatura di cristallizzazione	Temperatura d'arresto eutettico	Durata in secondi per 15 gr. di miscela
	KCl	KI	KCl	KI			
1	0	100	0	100	680°	—	—
2	5	95	10.49	89.51	659-639	—	—
3	10	90	19.83	80.17	636-621	—	—
4	15	85	28.22	71.78	623-610	—	—
5	20	80	35.76	64.24	609-603	—	—
6	25	75	42.60	57.40	602	—	—
7	28	72	46.41	53.59	600	—	—
8	30	70	48.83	51.17	600	600	300
9	35	65	54 53	45.47	622	600	250
10	40	60	59.75	40.25	640	600	160
11	50	50	69.00	31.00	672	598	80
12	60	40	76.96	23.04	698	599	50
13	70	30	83.86	16.14	721	598	30
14	80	20	89.90	10.10	741	597	10
15	82	18	91.00	9.00	745	—	—
16	85	15	92.66	7 34	750 - 668	—	—
17	90	10	95.25	4.75	758 - 726	—	—
18	100	0	100	0	774	—	—

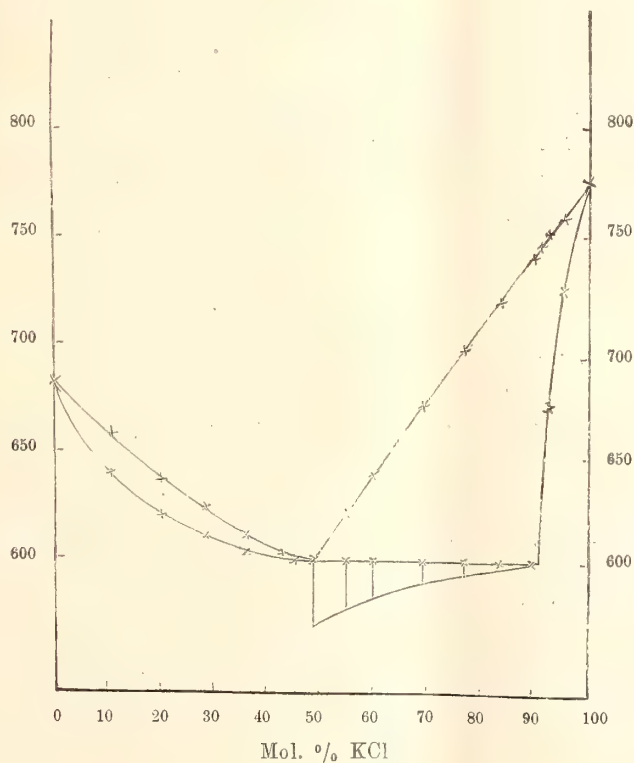



FIG. 3. — KCl-KI.

Per concentrazioni da 0 a 49 mol. % di KCl la formazione di cristalli misti verosimilmente ha luogo in tutti i rapporti. Da 0 a 36 mol. % nelle curve di raffreddamento si osserva l'inizio e la fine di cristallizzazione e la mancanza di arresti eutettici; da 36 a 49 mol. % l'inizio di cristallizzazione è al massimo superiore di soli 10 gradi alla temperatura eutettica, l'arresto eutettico qualora esistesse andrebbe confuso con la cristallizzazione primaria; però data la forma della curva di cristallizzazione primaria e le differenze assai piccole nelle temperature di cristallizzazione da 36 a 49 mol. % si può escludere la formazione di miscele eutettiche anche in questo intervallo.

Le miscele ricche in cloruro dànno cristalli misti in rapporti limitati: da 49 a 91 mol. % di KCl le curve di raffreddamento indicano un rallentamento all'inizio di cristallizzazione e un arresto eutettico alla temperatura di 600°: da 91 a 100 mol. % si osserva solo un intervallo di cristallizzazione e nessun arresto eutettico.

La miscibilità tra cloruro potassico e ioduro potassico è limitata quindi da 0 a 49 e da 91 a 100 mol. % di KCl. Nelle curve di raffreddamento non si osserva alcun arresto o rallentamento a temperature inferiori all'eutettica fino a 200°, anche adoperando maggiori quantità di miscela.

La nostra curva di cristallizzazione primaria, fatta eccezione dei valori assoluti delle temperature, è in buon accordo con quelle di Ruff e Plato (temperatura minima d'inizio di cristallizzazione di 65 gradi più bassa del punto di fusione dell'ioduro, a una concentrazione di 47 mol. % KCl), e con quella di Le Chatelier [1] (temperatura minima inferiore di 60 gradi a 50 mol. % KCl). Le esperienze di questi autori, per il modo come furono condotte, si prestavano a interpretazioni sbagliate: infatti la coppia KCl-KI è citata da Roozeboom [2] come esempio di semplice eutettico.

Conclusioni.

Riassumiamo brevemente i risultati delle esperienze riferite in questa Nota e nelle precedenti:

1. KCl-KBr: a *bassa* e ad *alta temperatura* sono miscibili in ogni rapporto.

2. KBr-KI: a *bassa temperatura* la miscibilità è limitata (0-24 mol. % KBr in KI; 0-7 mol. % KI in KBr): ad *alta temperatura* la miscibilità è completa.

3. KCl-KI: a *bassa temperatura* sono miscibili in rapporti assai limitati (0-7 mol. % KCl in KI; 0-1 mol. % KI in KCl): ad *alta temperatura* la miscibilità è maggiore ma non completa (0-49 mol. % KCl in KI; 0-9 mol. % KI in KCl).

(1) Vedi Nota precedente.

(2) *Heterogene Gleichgewichte,* II, 238.

In questi due ultimi casi la temperatura porta un notevole aumento nella solubilità allo stato solido; nella seconda coppia si giunge alla miscibilità completa; nella terza a una miscibilità molto superiore che a bassa temperatura.

Non possiamo però dire fino a quale temperatura si mantenga la solubilità per la coppia KBr-KI, nè come proceda lo smistamento dei cristalli misti per la coppia KCl-KI, perchè, come fu già detto, dopo la cristallizzazione non si osserva alcun arresto o rallentamento di temperatura che corrispondano ai suddetti fenomeni.

Rimane ora a considerare il grado di miscibilità dei tre sali in rapporto alla loro natura chimica e cristallografica.

Il cloruro, il bromuro e l'ioduro di potassio cristallizzano nella classe oloedrica del sistema cubico, in tutti tre la forma che predomina è il cubo; cristallograficamente quindi i tre sali, come in generale le sostanze appartenenti al sistema regolare, sono completamente isogoni e nessuna relazione si può stabilire tra la forma cristallina e la capacità di dare soluzioni solide. Si può solo osservare che la lacuna di miscibilità per le coppie KBr-KI e KCl-KI non è dovuta ad isodimorfismo e i cristalli misti sono di un unico tipo.

La miscibilità allo stato solido al contrario è in relazione con le proprietà fisiche e chimiche dei tre sali. Nel loro gruppo gli alogeni si seguono secondo il peso atomico Cl, Br, I: nelle loro proprietà e in quelle dei loro derivati il cloro e il bromo si scostano meno tra loro che non il bromo e l'iodio; in grado assai maggiore si scostano il cloro e l'iodio. Ricorderemo inoltre i volumi molecolari di questi tre sali alogenici di potassio:

			KCl–KBr	KBr–KI	KCl–KI
KCl	V.M.	37.11	differenza 5.79		differenza 15.46
KBr	»	42.90		differenza 9.67	
KI	»	52.57			

le differenze tra i volumi molecolari sono maggiori tra cloruro e ioduro, minori tra cloruro e bromuro.

In accordo con quanto precede sta la miscibilità allo stato solido: completa a bassa e ad alta temperatura per la coppia KCl-KBr; completa solo ad alta temperatura per la coppia KBr-KI; limitata anche ad alta temperatura per la coppia KCl-KI.

E poichè la miscibilità allo stato solido è misura del grado di isomorfismo, possiamo dedurre che tra KCl e KBr l'isomorfismo è completo, tra KBr e KI l'isomorfismo completo si raggiunge solo ad elevate temperature, per KCl-KI non è possibile, per lo meno a pressione ordinaria, raggiungere il completo isomorfismo.

Chimica. — *Nitroderivati e nitroidrazoni* [1]. Nota di R. Ciusa, presentata dal Socio G. Ciamician.

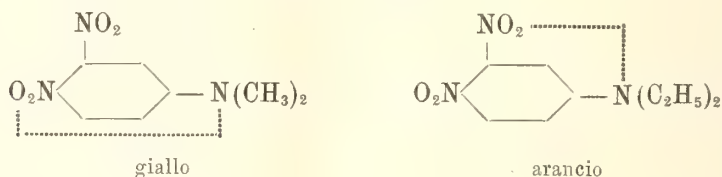
Un caso che può presentarsi in molte sostanze è che nella stessa molecola si trovino contemporaneamente gruppi nitrici e uno di quegli aggruppamenti caratteristici delle sostanze capaci d'addizionarsi ai nitroderivati. Qui mi limito a considerare sotto questo punto di vista le nitroaniline ed i nitroidrazoni aromatici.

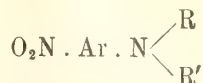
Il caso delle nitroaniline è stato, si può dire, trattato in questi ultimi tempi da A. Hantzsch [2]: queste nitroaniline esistono in diverse modificazioni di differente colore (*cromoisomeria*) o dello stesso colore (*omocromoisomeria*). In alcuni casi si presentano contemporaneamente le due isomerie.

La cromoisomeria delle nitroaniline può essere prodotta secondo Hantzsch da due differenti cause.

Nelle m-p-dinitroaniline a seconda che è il gruppo nitrico in posizione *para* o quello in *meta* che si unisce per valenze secondarie ai gruppi auxocromici si hanno i due cromoisomeri, per es.:

NO_2 / $O_2N\langle\quad\rangle—N(CH_3)_2$ NO_2 / $O_2N\langle\quad\rangle—N(C_2H_5)_2$

giallo   arancio

Nelle p-nitroaniline la causa della cromoisomeria, che è stata osservata soltanto in quelle a struttura *asimmetrica* della forma,

$$O_2N\,.\,Ar\,.\,N\langle^{R}_{R'}$$

va ricercata nel fatto che al gruppo nitrico può essere unito per valenze secondarie uno o l'altro dei radicali RR' secondo lo schema

$$O_2N\,.\,Ar\,.\,N\langle^{R}_{R'} \qquad O_2N\,.\,Ar\,.\,N\langle^{R}_{R'}\,.$$

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Bologna.

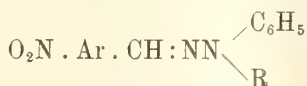
[2] A. Hantzsch e P. W. Robertson, Berichte *43*, 106. Vedi anche A. Hantzsch e Meisenburg, Berichte *43*, 95; A. Hantzsch, Berichte *43*, 1651, 1662, 2512.

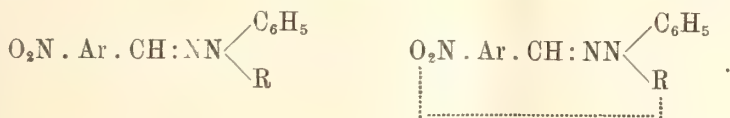
Se ora si osservano i fenilidrazoni, metilfenilidrazoni e difenilidrazoni delle tre nitrobenzaldeidi, si vede subito che la cromoisomeria presso gli idrazoni è un fenomeno ugualmente frequente come presso le nitroaniline.

	Colore dei fenilidrazoni		Colore dei metilfenilidrazoni		Colore dei difenilidrazoni	
o-Nitrobenzaldeide	rosso-vivo	—	rosso-vivo	—	arancio	—
m- » »	— arancio	giallo ? [1]	rosso [3]	giallo	—	giallo-chiaro
p- » »	rosso-vivo	giallo [2]	rosso [4]	giallo	—	giallo-bruno

A questi si possono aggiungere molti altri esempi: in generale gli idrazoni delle nitroaldeide aromatiche esistono nella forma rossa, gialla o arancio senza che queste differenti colorazioni possano sempre attribuirsi alla differente posizione del gruppo nitrico.

Secondo me per un nitroidrazone della forma

$$O_2N . Ar . CH : NN\begin{cases} C_6H_5 \\ R \end{cases}$$

si può prevedere l'esistenza di due cromoisomeri in questo modo: che il nitroidrazone possa dar luogo o no ad un prodotto d'addizione interno secondo lo schema:

$$O_2N . Ar . CH : NN\begin{cases} C_6H_5 \\ R \end{cases} \qquad \underbrace{O_2N . Ar . CH : NN\begin{cases} C_6H_5 \\ R \end{cases}} .$$

Tutte le proprietà degli idrazoni e dei nitroidrazoni si accordano infatti con questo modo di vedere.

Che la formazione di un composto d'addizione interno sia possibile, lo si può ammettere dalla tendenza spiccata degli idrazoni in genere a dare

[1] Il fenilidrazone della m-nitrobenzaldeide di color arancio non si riesce a sdoppiare nelle due forme gialla e rossa nelle quali esiste secondo ogni probabilità: sono riuscito ad ottenerlo soltanto in una forma un poco più gialla; la differenza di colore è però così poco marcata che non si può con sicurezza affermarne l'esistenza: non dispero di riuscire a separare le due forme.

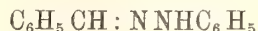
[2] Il fenilidrazone del p-nitrobenzaldeide è descritto come formato da aghetti rossi: si può ottenere però in una forma gialla labilissima e la trasformazione di questa forma nella rossa, che avviene in pochi minuti, è uno dei fenomeni più interessanti della chimica.

[3] Forma meno stabile: R. Ciusa e M. Padoa, Rendiconti Acc. Lincei, vol. XVIII, 2° sem., pag. 621.

[4] Labilissimo: R. Ciusa e M. Padoa, Rendiconti Acc. Lincei, id. id.

dei composti d'addizione coi derivati del trinitrobenzolo (1) dinitrobenzolo (2) e nitrobenzolo (3).

In una mia Nota (4) sui prodotti d'addizione dei nitroderivati coi fenilidrazoni ammettendo che l'unione dei due componenti avviene per valenze secondarie, in modo che tali composti sono da considerarsi come i composti complessi organici (5), ed osservando che a seconda che si introducono nel benzalfenilidrazone

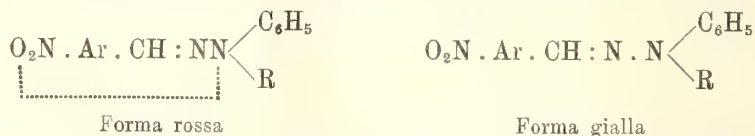
$$C_6H_5\,CH : N\,NHC_6\,H_5$$

dei gruppi differenti nel resto fenilico aldeidico, od all' idrogeno terziario o nel resto fenilico idrazinico si addizionano due od una molecola di nitroderivato, sono arrivato alla conclusione che assai verosimilmente le due molecole di trinitrobenzolo si uniscono al benzalfenilidrazone — per valenze secondarie — una al gruppo fenilico aldeidico e l'altra all'azoto terziario. Per ciò mi pare giustificato l'aver ammesso che le valenze secondarie del gruppo nitrico vengono saturate, anche nel caso del prodotto d'addizione interno nei nitroidrazoni, dall'azoto terziario.

Per il fatto poi che i composti d'addizione su citati degli idrazoni coi nitroderivati aromatici sono sempre intensamente colorati — ciò che poi non è altro che un caso particolare di ciò che avviene quando entrano in gioco le valenze secondarie, la saturazione delle quali fa sì come si ammette ora o che appaia la colorazione come p. es. nei cromosali dei dinitrocarburi, o che la colorazione si faccia più intensa come è il caso di molti sali complessi — la forma rossa corrisponderà al prodotto d'addizione interno paragonabile in tutto e per tutto ad un sale complesso interno della chimica inorganica. La forma gialla corrisponderebbe invece ad una base di Schiff (colle quali si può paragonare un idrazone) e la cui colorazione sarebbe prodotta dalla presenza contemporanea dei gruppi cromosori $C:N$ e NO_2.

$$O_2N\,.\,Ar\,.\,CH : NN\begin{matrix} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown R \end{matrix}$$

Forma rossa

$$O_2N\,.\,Ar\,.\,CH : N\,.\,N\begin{matrix} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown R \end{matrix}$$

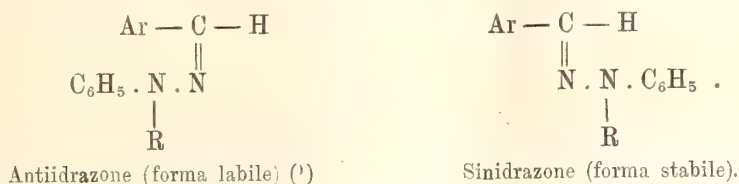
Forma gialla

Potrà esistere una forma mista come in tanti casi analoghi studiati da Hantzsch, forma che qualche volta, come io credo che avvenga per il fenilidrazone della m-nitrobenzaldeide, corrisponderà a l'unica conosciuta.

(1) R. Ciusa, Gazz. XXXVI, 2°, 94; Rend. Acc. Lincei XVI, 1°, 409; id. id. vol. XX, 2°.
(2) R. Ciusa, Rend. Acc. Lincei vol. XVI, 1°, 409.
(3) R. Ciusa, Rend. Acc. Lincei vol. XVII, 1°, 372.
(4) R. Ciusa e L. Vecchiotti, Rend. Acc. Lincei vol. XX, 2°, pag. 377.
(5) Vedi a questo proposito R. Ciusa, Rend. Acc. Lincei, vol. XX, 2°.

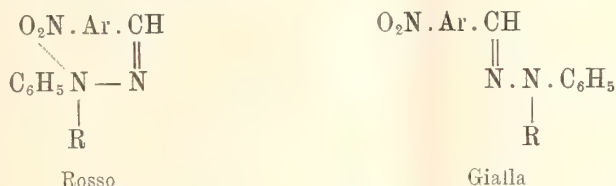
Vi sono delle altre ragioni per le quali io credo che le cose debbano essere intese in questa maniera.

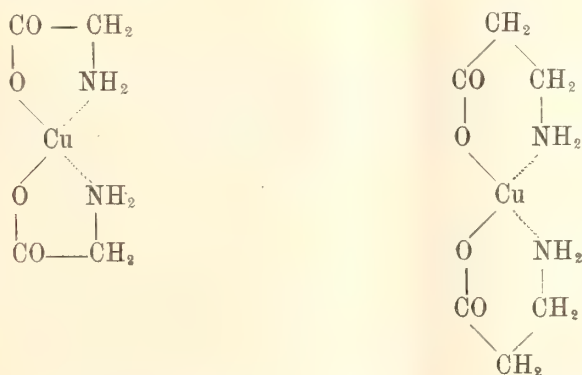
Gli idrazoni contengono un doppio legame $C = N$ e quindi essi possono esistere secondo la teoria di Hantzsch e Werner in due forme stereoisomere.

$$\begin{array}{c} Ar - C - H \\ \quad\;\; \| \\ C_6H_5 . N . N \\ | \\ R \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} Ar - C - H \\ \| \\ N . N . C_6H_5 \\ | \\ R \end{array} .$$

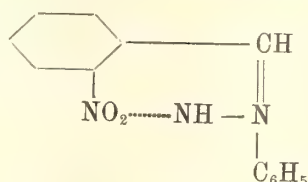
Antiidrazone (forma labile) (¹) — Sinidrazone (forma stabile).

Benchè questa isomeria non sia stata mai sviluppata così ampiamente come per le ossime, pure appare assai probabile che la formazione del composto d'addizione interno negli idrazoni delle nitroaldeidi possa essere accompagnata e favorita dalla disposizione degli atomi nello spazio, nel senso che alla forma rossa (composto d'addizione interno) spetti la configurazione malenoide, ed alla gialla la fumaroide

$$\begin{array}{c} O_2N . Ar . CH \\ \quad \| \\ C_6H_5 N - N \\ | \\ R \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} O_2N . Ar . CH \\ \| \\ N . N . C_6H_5 \\ | \\ R \end{array}$$

Rosso — Gialla

Con questo modo di vedere sta in accordo il fatto che gli idrazoni, fenil-, e metilfenilidrazone, dell'ortonitrobenzaldeide esistono nella sola forma rossa. Secondo Tschugaefl e Werner infatti sarebbero più stabili quei sali complessi interni nei quali colla saturazione delle valenze secondarie si forma un anello a cinque od a sei atomi, come p. es. nel sale di rame della glicocolla e della β-alanina.

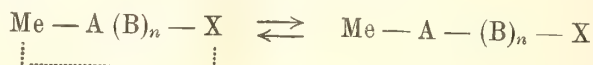
$$\begin{array}{ccc} CO & - & CH_2 \\ | & & | \\ O & & NH_2 \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & Cu & \\ & \diagup \; \diagdown & \\ O & & NH_2 \\ | & & | \\ CO & - & CH_2 \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ \diagup & & \diagdown \\ CO & & CH_2 \\ | & & | \\ O & & NH_2 \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & Cu & \\ & \diagup \; \diagdown & \\ O & & NH_2 \\ | & & | \\ CO & & CH_2 \\ \diagdown & & \diagup \\ & CH_2 & \end{array}$$

(¹) Il benzalfenilidrazone esiste come è noto in due modificazioni delle quali, l antiidrazone, PF 136° (Thiele e Pichard B. *31*, 1240) si trasforma in pochi giorni nella forma ordinaria PF 156° stabile: il sinidrazone.

L'idrazone dell'o-nitrobenzaldeide si trova infatti in queste condizioni di stabilità

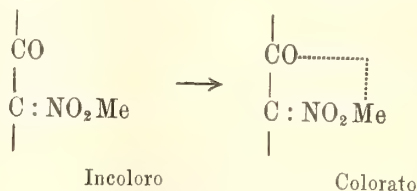
$$\begin{array}{l} C_6H_4 \text{———————} CH \\ | \qquad\qquad\qquad\quad \| \\ NO_2 \cdots\cdots NH - N \\ \qquad\qquad\qquad\quad\; | \\ \qquad\qquad\qquad\quad C_6H_5 \end{array}$$

condizioni che ostacolano il passaggio alla forma fumaroide con rottura dell'anello.

L'obiezione che si può fare è però che nelle due m-nitrobenzalmetilfenilidrazone cromoisomere (¹) una forma si può trasformare nell'altra per azione di determinati solventi: proprietà questa che secondo lo stesso Hahtzsch non si accorda col contegno dei corpi stereoisomeri. Bisogna però osservare che nel caso citato ci troviamo da una parte di fronte alla tendenza di questi nitroidrazoni a formare composti d'addizione interni, e dall'altra di fronte alla tendenza opposta degli idrazoni aromatici in genere a passare dalla forma malenoide (labile) alla fumaroide (stabile). È quindi naturale che il benzolo ed il cloroformio poco dissocianti favoriscano il passaggio della forma gialla della m-nitrobenzalfenilmetilidrazina nella rossa (composto d'addizione interno) e che l'alcool, più dissociante, favorisca il passaggio nella forma gialla.

La causa di questa cromoisomeria sarebbe dunque contemporaneamente isomeria geometrica ed isomeria di valenze, e corrisponderebbe sotto quest'ultimo punto di vista alla dissociazione intramolecolare che si ammette si verifichi in alcuni sali complessi interni della chimica inorganica quando cambia di colore col variare della temperatura

$$\underbrace{Me - A\,(B)_n - X}_{\cdots\cdots\cdots} \rightleftarrows Me - A - (B)_n - X$$

Qualche cosa di simile si ammette per i sali dei nitrochetoni. Questi sali esistono in una forma incolora *leucosale*, ed in una forma colorata *cromosale*; il passaggio di una forma nell'altra si spiega appunto ammettendo che nel cromosale il metallo sia unito per valenze secondarie al carbonile (²)

$$\begin{array}{c} | \\ CO \\ | \\ C : NO_2Me \\ | \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} | \\ CO \cdots\cdots \\ | \qquad\quad \vdots \\ C : NO_2Me \\ | \end{array}$$

Incoloro — Colorato

(¹) R. Ciusa e M. Padoa, loc. cit.
(²) A. Hantzsch, Berichte *40*, 1523.

Non mi pare qui fuor di luogo ricordare che assai spesso l'isomeria geometrica dovuta al doppio legame C : C e N : N è accompagnata da una variazione della colorazione: non è inverosimile ammettere per una tale variazione di colore una causa analoga a quella ammessa per i nitroidrazoni in questione.

In una Nota precedente [1] ho mostrato come i p-nitrofenilidrazoni dell'aldeide benzoica e delle tre nitrobenzaldeidi esistono ciascuno in due modificazioni cromoisomere: quelle della benzaldeide esiste in una terza (forma mista).

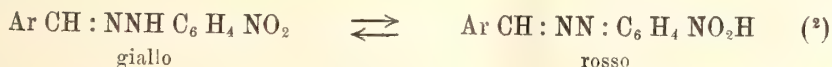
Colore dei p-nitrofenilidrazoni

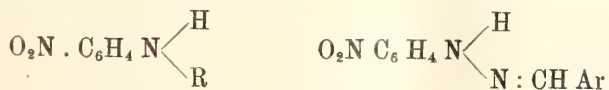
Benzaldeide . .	rosso	arancio	giallo
o-Nitro " . .	rosso aranciato		giallo aranciato
m- " " . .	rosso aranciato		giallo
p- " " . .	rosso mattone		giallo aranciato

La spiegazione di questa cromoisomeria è meno facile perchè in un idrazone della forma

$$Ar\,CH : NNH\,C_6H_4\,NO_2$$

si può ammettere che il cambiamento di colore dal giallo al rosso sia dovuto alla trasformazione della forma benzoide nelle chinoiche

$$\underset{\text{giallo}}{Ar\,CH : NNH\,C_6\,H_4\,NO_2} \rightleftarrows \underset{\text{rosso}}{Ar\,CH : NN : C_6\,H_4\,NO_2H} \quad (^2)$$

Se si paragonano alle p-nitroaniline di Hantzsch

$$O_2N\,.\,C_6H_4\,N\!\left\langle\begin{matrix}H\\R\end{matrix}\right. \qquad O_2N\,C_6\,H_4\,N\!\left\langle\begin{matrix}H\\N : CH\,Ar\end{matrix}\right.$$

si può ammettere che il gruppo nitrico in una forma sia legato per valenze secondarie all'atomo di idrogeno nell'altra all'azoto

$$O_2N\,C_6\,H_4\,N\!\left\langle\begin{matrix}H\\N : CH\,Ar\end{matrix}\right. \qquad O_2N\,C_6\,H_4\,N\!\left\langle\begin{matrix}H\\(N : CH\,Ar)\end{matrix}\right. .$$

Oltre queste si possono prendere in considerazione altre cause e perciò la questione merita uno studio ulteriore.

[1] R. Ciusa e L. Vecchiotti, Rend. Acc. Lincei, vol. XX, 1° sem., pag. 803.
[2] Baly J. Chem. Soc. *89*, 982.

Chimica. — *Lo spettro a righe dell'azoto in tubo di Geissler* [1]. Nota di C. Porlezza, presentata dal Socio R. Nasini.

Come è noto, l'azoto fornisce diversi spettri, i quali sono stati oggetto di numerosi studî. Però, mentre lo spettro a bande è stato studiato in modo quasi completo sia sperimentalmente che teoricamente, poco è stato fatto in rapporto allo spettro a righe. Una qualche connessione con questo presenterebbe lo spettro dell'aria, studiato da diversi autori ed anche, specie in alcune parti, con sufficiente esattezza; naturalmente, però, tale studio è stato fatto facendo scoccare scintille nell'aria alla pressione ordinaria, ed inoltre non è ancora ben definita l'origine delle linee che si presentano in tale spettro.

Delle esperienze eseguite sull'azoto puro, dal punto di vista spettroscopico, poche hanno fornito risultati di una certa esattezza; questo vale principalmente per lo spettro a righe dell'azoto in tubo di Geissler, spettro che osservato inizialmente da Plücker e Hittorf [2], non fu poi studiato che superficialmente dagli osservatori posteriori. — In conclusione per ciò che concerne l'azoto, non abbiamo che le misure di Neovius, Thalén, Huggins, Hagenbach e Konen, ed Exner e Haschek, tutte eseguite sullo spettro dell'azoto a pressione ordinaria, e solo in parte sufficientemente esatte.

Ho ritenuto quindi interessante colmare la lacuna esistente, studiando lo spettro in tubo di Geissler, sia perchè il comportamento dello spettro di un elemento a diverse pressioni può portare un notevole contributo alla conoscenza della struttura dello spettro stesso, sia anche perchè, come ho detto sopra, solo per limitate regioni dello spettro a righe dell'azoto esistono misure sufficientemente esatte.

Per le esperienze sono partito da azoto il più possibile puro; l'ho preparato impiegando il metodo di von Knorre [3], che consiste nel riscaldare una soluzione di 1 p. $NaNO_2$, 1-2 p. $(NH_4)_2SO_4$ e 1 p. K_2CrO_4; l'azoto che si sviluppava veniva poi fatto gorgogliare attraverso soluzione di acido cromico e infine, per maggiore sicurezza, lo facevo passare su rame ridotto rovente.

Poichè ho osservato che quanto maggiore è la pressione tanto più facilmente compare lo spettro a righe dell'azoto (a parità d'intensità di scarica), ho usato dei Geissler di piccole dimensioni acciocchè non fosse molto grande la distanza fra gli elettrodi e bastasse quindi un condensatore di

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Pisa.

[2] Per la bibliografia mi riferisco al Kayser-Handb. der Spectros. Vol. V, pag. 800.

[3] Gmelin-Kraut-Handb. der anorg. Ch. Vol. I, parte I, pag. 171.

media grandezza per ottenere un brillante spettro a righe: ad essi Geissler connettevo naturalmente un palloncino di vetro per impedirne il troppo facile esaurimento; i tubi usati erano muniti di finestra di quarzo per l'osservazione dell'estremo ultravioletto. In media, i tubi vennero chiusi ad una pressione di 100 mm. circa.

Il presente studio fu eseguito con uno spettrografo a reticolo già altra volta descritto [1]; le lastre fotografiche impiegate sono della ditta Wratten e Wainwright, con le quali si può giungere sino a 7000 Å; il campo dello spettro fotografato va da 6700 a 2400 Å.

Le misure sono riferite alle linee dell'elio (che ho fotografato per confronto su alcune delle lastre) e per queste ho assunto i valori dati da Eversheim [2], che alla lor volta sono riportati al nuovo valore internazionale della linea rossa del cadmio. Le misure stesse sono state eseguite con un comparatore della casa Fuess che dà $^1/_{1000}$ di mm. e l'errore massimo che con esso si può commettere, si mantiene d'ordinario al disotto di 0.05 Å; in questo caso può darsi però che per alcune linee tale limite venga leggermente superato, giacchè nessuna, o quasi, delle righe dell'azoto da me misurate si presenta a contorni ben marcati; questo fatto risulta specialmente evidente dal confronto che ho potuto fare colle linee dell'elio (ottenute, come ho detto, su alcune lastre insieme a quelle dell'azoto), le quali invece si presentano ben marcate e nettissime.

Nella tabella che segue riporto: nelle prime colonne i dati ottenuti dai precedenti osservatori e nell'ultima i miei, tutti espressi in unità Ångstrom [3].

[1] Rendiconti Acc. Lincei, vol. XX, pag. 819 (1911).

[2] Kayser-Handbuch der Spectrosc. Vol. V, pag. 520.

[3] A scanso di equivoci, faccio osservare che parecchie delle linee dell'azoto riportate nella tabella, compaiono nello spettro dell'aria alla pressione atmosferica studiato da varî autori; di alcune righe è stata anche misurata la lunghezza d'onda con sufficiente esattezza; io però mi limito a riportare le misure eseguite da altri e da me sullo spettro dell'azoto puro, rimandando, per il confronto con lo spettro dell'aria al citato volume del Kayser, pag. 38.

Azoto alla pressione atmosferica								Azoto in tubo di Geissler			Osservazioni
Huggins	Thalén		Hagenbach e Konen	Exner e Haschek		Neovius (1)		Plücker	Porlezza		
λ	λ	i	λ	λ	i	λ	i	λ	λ	i	
6602	6602.0	6						6602	6610.06	4	
6482	6479.5	6						6480	6481.34	5	
								6376	6378.79	2	
								6358	6356.73	0	
								6341	6340.84	0	
								6288	6283.29	0	
			6249					6249	6242.31	0	
			6245								
								6165	6173.47	1	
6171								6152	6167.90	1	
5950	5949.0	4							5952.20	3	
5942	5941.5	10	5943						5941.49	5	
5930	5932.0	10	5933						5931.50	4	
5925	5929.5	4	5930						5927.57	3	
5768	5767.0	4				5768.5	4		5767.51	2	
5746	5745.0	4				5747.5	4		5747.21	3	
5726						5731.5	1		5730.46	1	
5709	5711.0	6	5711			5712.3	7		5710.70	4	
5686	5685.5	6	5686			5683.6	6		5686.14	4	
5680	5678.0	10	5679			5679.8	10		5679.52	6	
5675	5674.5	6				5676.0	6		5676.01	4	
			5672 ?								
5668	5666.0	10				5667.1	9		5666.54	5	
						5566.0	1				
5550	5549.0	4				5551.0	4		5551.90	2	
5541	5541.0	6				5543.0	4		5543.37	3	
						5540.0	1				
5534	5534.0	10				5535.2	7		5535.27	4	
5528	5530.0	6				5530.4	4		5530 23	3	
5524						5526.4	1		5526.24	2	
5495	5495.0	8				5496.6	7		5495.87	4	
5479	5479.0	6				5479.8	6		5480.38	2	
									5478.41	1	
5462	5461.5	4				5462.8	6		5462.82	1	
5453	5453.0	4				5453.8	6		5454.28	1	
									5452.20	1	
						5432.3	1				
						5411.1	1				
						5409.5	1				
						5401.0	1				
						5393.5	1				
						5379.0	1				
						5373.0	1				
						5367.8	1				
						5356.9	1				
5350	5351.0	2				5351.7	1		5351.34	1	
5338	5339.5	2				5339.7	1		5340.55	0	
									5338.81	0	

(1) È bene osservare che a proposito delle misure di Neovius il Kayser rileva (loc. cit., pag. 803) che nelle linee da lui date appariscono trovarsi molte righe dell'argo. Inoltre, parecchie linee possono appartenere anche all'ossigeno.

Azoto alla pressione atmosferica								Azoto in tubo di Geissler			Osservazioni
Huggins	Thalén		Hagenbach e Konen	Exner e Haschek		Neovius		Plücker	Porlezza		
λ	λ	i	λ	λ	i	λ	i	λ	λ	i	
						5329.1	1				
5319	5320.0	2				5320.6	1		5320.54	0	
						5314.5	1				
						5311.9	1				
						5281.8	1				
						5250.7	1				
						5200.9	1				
	5189.5	4				5190.9	1				
	5184.5	2				5185.0	1		5185.04	0	
									5182.86	0	
5179	5178.0	4				5180.0	6		5179.58	3	
5176						5176.7	1		5176.02	2	
5172	5172.0	2				5172.5	1		5173.34	1	
									5171.64	0	
									5168.08	0	
5071						5074.0	2		5073.74	1	
						5063.0	1				
5045	5045.0	10				5045.7	8		5045.07	4	
5024	5025.0	8				5025.8	4		5025.69	3	
						5023.3	4		5023.07	1	
5016	5016.0	6				5016.5	4		5115.65	8	
									5011.80	2	
5010	5010.0	6				5011.0	6		5010.65	4	
5007	5006.5	4				5007.8	6		5007.42	4	
5003	5005.0	10				5005 7	9		5005.12	6	
4999	5002.0	10				5002.7	9		5001.34	7	
4993	4993.5	6				4994.9	7		4994.34	4	
						4991.2	1		4991.22	1	
4986	4987.0	6				4987.6	5		4987.22	3	
						4965.3	1				
	4941.0	4				4942.7	3				
4931						4935.1	3				
	4924.0	4									
						4918.0	1				

Qui terminano le misure relative alla parte di spettro visibile dell'azoto che va dal rosso al verde; in altra Nota vengono esposte le misure dal bleu all'ultravioletto.

Chimica. — *Analisi termica di miscele binarie dei cloruri di elementi monovalenti* [1]. Nota di C. SANDONNINI e P. C. AUREGGI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In questa Nota vengono esposti i risultati ottenuti esperimentando sei nuove coppie tra i cloruri di litio, sodio potassio, rubidio, argento, tallio (talloso), che fanno quindi parte della serie già iniziata, ed esposta in questi Rendiconti da uno di noi [2].

Dai singoli punti di fusione dei componenti, eccettuato il cloruro di rubidio, venne già detto. Del cloruro di rubidio impiegato venne dosato il contenuto in cloro, che fu trovato perfettamente in accordo col calcolato; si potè così escludere un'eventuale presenza di cloruro potassico che avrebbe sensibilmente aumentato la percentuale in cloro.

Il punto di fusione del cloruro di rubidio è dato da Carnelley [3] a 710° e da Zemczuzny e Rambach [4] a 726°. Dalle curve di raffreddamento il punto di solidificazione del nostro cloruro di rubidio risultò a 716°.

1. *Il sistema* $LiCl - TlCl$.

I due componenti sono completamente miscibili allo stato liquido. La curva di cristallizzazione primaria discende dal punto di solidificazione del cloruro di litio sino a 342°, ad un punto eutettico a circa 62 mol °/₀ di cloruro talloso. Le durate eutettiche sono sufficientemente lunghe da ritenere che il cloruro di litio e il cloruro talloso non diano cristalli misti in alcun rapporto.

Vennero sempre impiegati dieci grammi di miscela (Tabella 1ª, fig. 1).

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

[2] Questi Rendiconti, *20*, 1° sem., 457, 758, 1911.

[3] Journ. Chem. Soc. *37*, 1880.

[4] Zeit. f. an. Ch., *65*, 403, 1910.

TABELLA 1ª.

Molecole °/₀ di Tl Cl	Temperature di cristallizzazione primaria	Temperature eutettiche	Durate in secondi
0	602°	—	—
5	583	343°	25″
10	557	339	30
20	520	343	50
30	480	342	90
40	440	342	100
50	397	342	130
60	350	342	130
70	373	345	90
90	410	340	30
95	420	340	—
100	429	—	—

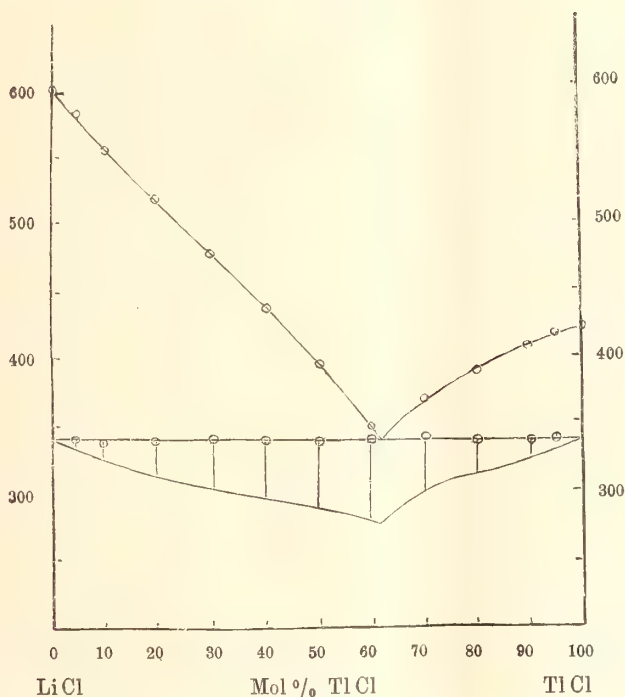



FIG. 1. — Cloruro di litio e cloruro talloso.

2. *Il sistema* $NaCl - TlCl$.

Vennero impiegati da 10 a 20 grammi di miscela, nelle tabelle le durate eutettiche si riferiscono sempre a dieci grammi. La cristallizzazione primaria si nota con deboli rallentamenti nelle curve di raffreddamento,

così pure gli arresti spettanti alla cristallizzazione eutettica non sono sempre regolari nè proporzionali; tuttavia è da ritenersi, dalle durate eutettiche a 10 e 90 mol °/₀ di cloruro talloso, che i due componenti non siano miscibili allo stato solido. La miscela eutettica giace circa a 85 mol °/₀ di Tl Cl. (Tabella 2ª, fig. 2).

TABELLA 2ª.

Molecole °/₀ di Tl Cl	Temperature di cristallizzazione primaria	Temperature eutettiche	Durate in secondi
0	806°	—	—
10	770	410°	30″
25	711	410	—
40	667	412	50
50	650	415	—
65	570	412	60
70	530	414	—
80	490	412	70
80	430	—	—
85	—	412	100
90	423	412	50
100	429	—	—

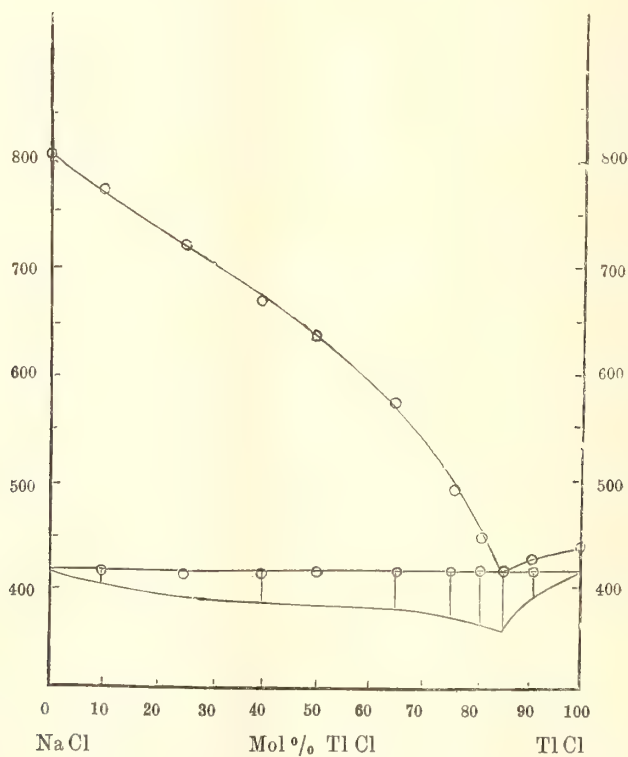



FIG. 2. — Cloruro di sodio e cloruro talloso.

3. *Il sistema* KCl-Tl Cl.

L'inizio di cristallizzazione di tutte le miscele esperimentate sta fra i punti di solidificazione dei due componenti: si ha formazione di cristalli misti di una sola specie; i componenti sono miscibili in ogni rapporto tanto allo stato liquido quanto allo stato solido. Si potè cogliere con sicurezza la fine di cristallizzazione soltanto dei cristalli misti ricchi in cloruro talloso, che come si vede dalla fig. 3ª coincide per le miscele a 80 e 90 mol % di Tl Cl col punto di solidificazione del cloruro talloso stesso (Tabella 3ª, fig. 3ª).

Tabella 3ª.

Molecole % di Tl Cl	Inizio della cristallizzazione	Fine della cristallizzazione	Intervallo in gradi
0	776°	—	—
10	742	—	—
20	712	—	—
40	654	—	—
50	616	—	—
60	582	—	—
70	535	—	—
75	525	—	—
80	490	429°	51°
90	470	430	40
100	429	—	—

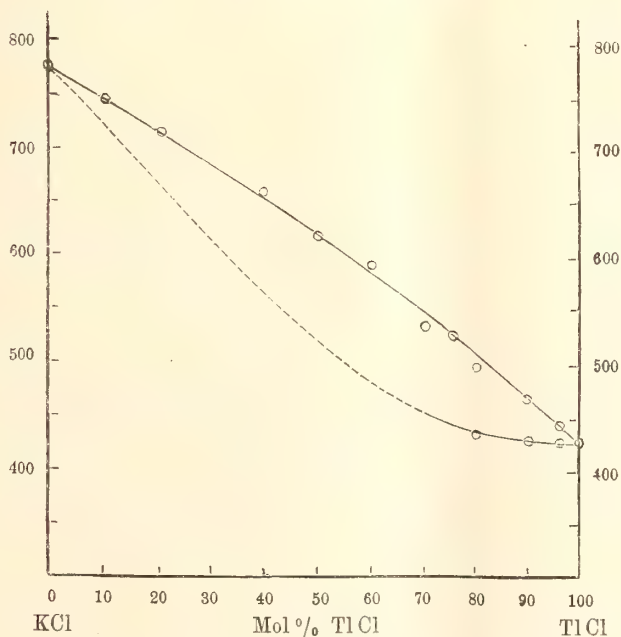



Fig. 3. — Cloruro potassico e cloruro talloso.

Assai verosimilmente è questo un caso simile al sistema bismuto-antimonio esperimentato da Hüttner e Tammann (¹) e che ritroveremo molto più visibilmente per il sistema Rb Cl - Tl Cl.

4. *Il sistema* Rb Cl - Ag Cl.

Il sistema è analogo a quello già esperimentato da Zemczuzny (²) per i cloruri di argento e potassio. I due componenti danno un semplice eutettico, che giace a 60 mol °/₀ di cloruro di argento e a 253° (Tabella 4ª, fig. 4).

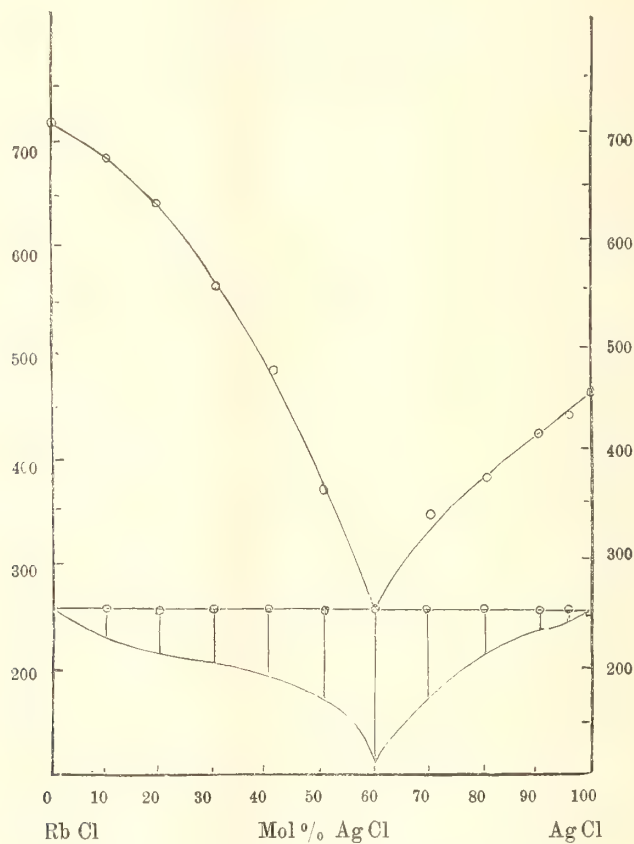



Fig. 4. — Cloruro di rubidio e cloruro d'argento

(¹) Zeit. f. an. Ch. *44*, 131, 1905.
(²) Zeit. f. an. Ch. *57*, 267, 1908.

TABELLA 4ª.

Molecole % di Ag Cl	Temperature di cristallizzazione primaria	Temperature eutettiche	Durate in secondi
0	716°	—	—
10	678	253°	50″
20	628	253	80
30	560	253	100
40	478	253	120
50	365	253	160
60	eut	252	230
70	350	252	180
80	378	253	80
90	415	253	30
95	433	251	20
100	455	—	—

Come pel sistema cloruro potassico - cloruro d'argento i complessi che indubbiamente esistono tra cloruro d'argento e i cloruri alcalini, come lo dimostrano misure di solubilità (1) e l'esistenza di un composto 2 Cs Cl-Ag Cl (2), non sono rivelabili per via termica anche pel sistema cloruro di rubidio - cloruro d'argento.

5. *Il sistema* Rb Cl - Tl Cl.

Il diagramma che risulta (fig. 5ª) è analogo a quello ottenuto da Hüttner e Tammau (loc. cit.) per il sistema bismuto-antimonio. L'intervallo di cristallizzazione delle miscele oltre 50 mol % di cloruro talloso arriva al punto di solidificazione del cloruro talloso e assai probabilmente alla fine di cristallizzazione si deposita cloruro talloso puro. Veri arresti a 429° non si ebbero per nessuna miscela; così assai probabilmente si è in presenza di uno di quei casi, nei quali variando la velocità di raffreddamento, la curva che segna la fine di cristallizzazione può allontanarsi od avvicinarsi alla curva che segna l'inizio di cristallizzazione, e cioè diminuendo la velocità di raffreddamento aumentano i cristalli misti di composizione media come appunto nel sistema bismuto-antimonio (Tabella 5ª, fig. 5).

(1) Abegg, Handb. d. an. Ch. II, 1, 679; Zeit. f. an. Ch. *20*, 477, 1899.
(2) Wells e Wheeler, Zeit. f. an. Ch. *2*, 301, 1892.

TABELLA 5ª.

Molecole °/₀ di Tl Cl	Inizio della cristallizzazione	Fine della cristallizzazione	Intervallo in gradi
0	716°	—	—
10	684	—	—
20	660	—	—
30	636	—	—
40	605	505°	100°
50	559	450	109
60	622	430	—
70	495	429	—
75	475	429	—
80	460	429	—
90	438	429	—
95	432	429	—
100	429	...	—

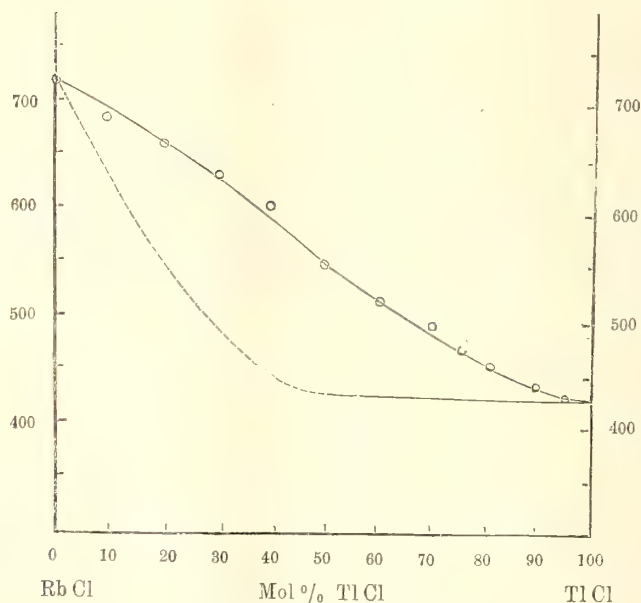



FIG. 5. — Cloruro di rubidio e cloruro talloso.

6. *Il sistema* Ag Cl - Tl Cl.

La curva di cristallizzazione primaria dal punto di fusione del cloruro d'argento discende ad un punto eutettico a 210° e a 41 mol °/₀ di cloruro talloso per risalire sino a 252° a 60 mol °/₀ di Tl Cl, ove si nota un evidente gomito; indi sale direttamente al punto di solidificazione del cloruro talloso.

Le curve di raffreddamento delle miscele oltre 60 mol % di Tl Cl hanno, oltre all'inizio di cristallizzazione, un arresto a 252° che ha il suo massimo di durata a 60 mol %. Si rivela così un composto decomponibile alla fusione, che viene così ad avere la composizione 2 Ag Cl . 3 Tl Cl. Nel diagramma perpendicolarmente alla orizzontale *a a'* sono portati i tempi di arresto a 252° (Tabella 6ª, fig. 6).

TABELLA 6ª.

Molecole % di Tl Cl	Temperature di cristallizzazione primaria	1° arresto	Durate in secondi	2° arresto	Durate in secondi
0	455°	—	—	—	—
5	430	—	—	210°	—
10	416	—	—	210	30″
25	340	—	—	210	70
40	221	—	—	210	150
45	222	—	—	210	80
50	235	—	—	208	40
55	249	—	—	208	20
60	253	253°	140″	209	—
65	284	252	100	—	—
66.5	297	252	90	—	—
70	321	252	80	—	—
75	345	250	40	—	—
90	402	249	20	—	—
100	429	—	—	—	—

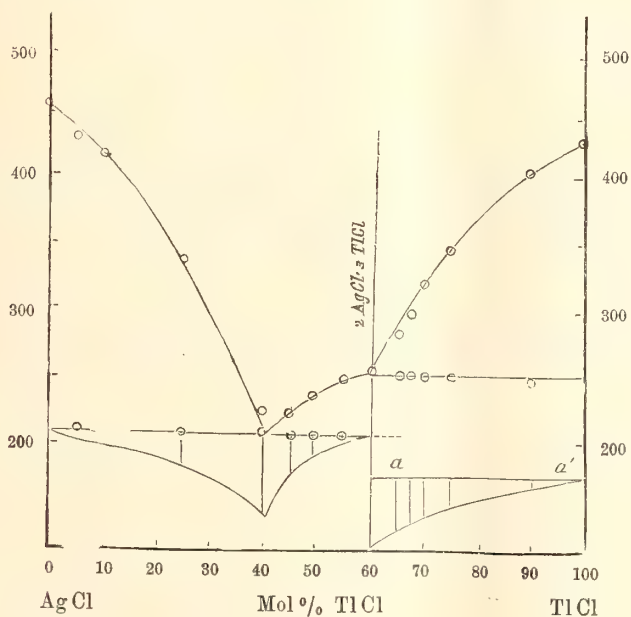



FIG. 6. — Cloruro d'argento e cloruro talloso.

È degno di nota che, non ostante la grande analogia che risulta tra i cloruri di potassio, di rubidio e di tallio, sia solamente rivelabile un composto tra i cloruri di argento e talloso, anche per il fatto che, dato che questo composto corrisponda ai complessi che si ammettono in soluzione tra i cloruri alcalini e il cloruro d'argento, ove Ag debolmente elettro-affine entra nella parte neutra della molecola; essendo $K^{\cdot}$ ed $Rb^{\cdot}$ più fortemente elettro-affini di $Tl^{\cdot}$, i complessi tra cloruro d'argento e i cloruri dei due primi, dovrebbero essere molto più stabili che non tra il cloruro talloso e cloruro d'argento.

Riassumendo:

1. Il cloruro di rubidio dà col cloruro d'argento un semplice eutettico.
2. Il cloruro di tallio dà coi cloruri di litio e sodio semplici eutettici; coi cloruri di potassio e di rubidio cristalli misti in rapporti assai vasti. Col cloruro d'argento il cloruro di tallio dà un composto di composizione $2\,AgCl \,.\, 3\,TlCl$.

Esperienze già condotte a termine per il sistema $RbCl$-$CuCl$ condussero ad accertare l'esistenza di due composti $2\,RbCl$-$CuCl$ e $2\,RbCl \,.\, 3\,CuCl$, pei quali si trovò perfetta identità con quelli preparati per via umida, mentre che pel sistema cloruro potassico-cloruro rameoso si rivelò un solo composto $2\,KCl \,.\, CuCl$. Sembra così esistere una graduale maggior tendenza a combinarsi col cloruro rameoso dal cloruro di potassio ai cloruri degli omologhi superiori; non pare quindi privo di interesse lo studio del sistema $CsCl$-$CuCl$, tra i quali sono già noti diversi composti, preparati per via umida; studio che verrà subito iniziato.

Chimica. — *Analisi termica di miscele binarie di cloruri di elementi bivalenti.* Nota di Carlo Sandonnini, presentata dal Socio G. Ciamician.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Matematica. — *Sulle superficie razionali reali.* Nota di Annibale Comessatti, presentata dal Corrisp. F. Severi.

In questa Nota espongo i risultati di alcune mie ricerche sulle superficie razionali reali. Essi riguardano in principal modo la classificazione di queste superficie fatta dal punto di vista delle trasformazioni birazionali reali, il numero delle falde, e la relazione fra questo numero e un invariante della superficie [1].

Chiamo, secondo l'uso, *reale*, una superficie algebrica di un S_r le cui equazioni siano a coefficienti reali. Se questa superficie è anche *razionale*, le coordinate de' suoi punti sono, com'è noto, esprimibili in funzioni razionali di due parametri, e ciò si può fare in infiniti modi. Tuttavia è facile convincersi, anche su esempî assai semplici, che la realità della superficie non porta necessariamente di conseguenza la realità nei coefficienti delle funzioni razionali suddette; in altre parole che la *rappresentazione piana* della superficie non si può sempre eseguire *in maniera reale.* Se si chiama *reale* una trasformazione fra due superficie F, F' la quale abbia equazioni a coefficienti reali, ciò equivale a dire che fra una superficie razionale reale ed un piano reale non si può sempre stabilire una trasformazione birazionale reale.

Anzi si può dir subito che tale possibilità è senz'altro esclusa per le superficie con più di una falda; attesochè un carattere delle trasformazioni reali è quello di non alterare il numero delle falde (intese in senso proiettivo) di una superficie. Poichè, come si vedrà, le superficie razionali reali possono avere un numero qualunque, anche nullo [2], di falde, questo numero si presenterà come un invariante rispetto alle trasformazioni birazionali reali.

Un primo criterio, assai importante, che serve di guida alla classificazione, è fornito dalla considerazione dei *sistemi lineari reali* [3] a cui si arriva sopra una delle nostre superficie mediante il procedimento di *successiva aggiunzione* applicato a partire da un sistema lineare reale in condizioni generiche. Usando del teorema di Castelnuovo [4] relativo ai sistemi

[1] I procedimenti dimostrativi saranno sviluppati completamente in una Memoria di prossima pubblicazione.

[2] Basta pensare alla sfera (comunemente detta *imaginaria*), $x^2+y^2+z^2+1=0$.

[3] Il significato, del resto ovvio, che ha in questo caso l'appellativo *reale*, si vedrà meglio in seguito.

[4] Appendice alla Memoria di Enriques, *Sui piani doppî di genere 1* [Memorie della Società Italiana delle Scienze (detta dei XL), 1896]. L'enunciato è al n. 7 della Memoria.

lineari che son deducibili, nel piano, per successiva aggiunzione, da un sistema lineare generico, si perviene, con qualche elaborazione, al seguente teorema:

Sopra una superficie razionale reale, esiste sempre qualche sistema lineare reale appartenente all'uno o all'altro dei seguenti tipi:

α) *Fascio di curve razionali;*

β) *Rete di grado 2 di curve ellittiche* (riferibile alla rete delle cubiche piane per 7 punti base);

γ) *Sistema* ∞^3 *di grado 4 e genere 2* (riferibile al sistema delle sestiche piane per 8 punti base doppî).

Non è però escluso che una delle nostre superficie non possa contenere sistemi di due o anche di tutti e tre i tipi; tuttavia, per varie ragioni, di cui alcune si vedranno in seguito, torna opportuno stabilire subito una distinzione delle superficie stesse in *tre famiglie*, seguendo in certo modo l'ordine di complessità dei sistemi lineari appartenenti ai tipi suddetti. La distinzione si eseguirà ponendo in una I^a famiglia tutte le superficie che contengono qualche sistema α); in una II^a tutte quelle che non contengono sistemi α), ma contengono invece qualche sistema β); infine in una III^a famiglia quelle su cui non esistono che sistemi γ) [1]. Sopra una data superficie F si chiamerà *caratteristico* uno qualunque fra i sistemi lineari appartenenti a quello fra i tipi suddetti dalla cui esistenza dipende, per F, la proprietà di appartenere ad una delle predette famiglie. Così per le superficie della I^a famiglia saranno caratteristici i sistemi α), per la II^a i sistemi β), ecc.

È ovvio che la distinzione in tre famiglie ha valore di fronte alle trasformazioni birazionali reali, attesochè esse mutano sistemi lineari reali in sistemi lineari pure reali.

Fatto questo primo passo, riesce più agevole l'uso d'una seconda considerazione, veramente fondamentale per tutto ciò che riguarda lo studio degli enti algebrici reali (punti, curve, sistemi lineari, ecc.) d'una superficie razionale reale. La realità di questi enti è caratterizzata dalla proprietà di esser mutati in se stessi dalla *trasformazione di coniugio* della superficie, la quale è ivi subordinata dalla trasformazione di coniugio dello S_r ambiente. Quando si passa dalla superficie alla sua rappresentazione piana, la trasformazione di coniugio si rispecchia in una trasformazione *involutoria* del piano le cui equazioni si scrivono ponendo le coordinate di un punto eguali a funzioni razionali invertibili dei valori complessi coniugati di quelli delle coordinate del punto corrispondente. Risulta subito da ciò, che queste trasformazioni sono prodotti di trasformazioni birazionali per il coniugio (del piano): esse si possono dunque denominare *trasformazioni antibirazionali*, esten-

[1] Questa distinzione presenta qualche analogia con quella stabilita da Enriques nella Memoria: *Sulle irrazionalità aritmetiche* ecc. Math. Annalen, Bd. 49, n. 6.

dendo così il concetto e la denominazione di *antiproiettività* introdotti dal Segre.

Una superficie razionale reale è rappresentabile sopra un piano reale π in infiniti modi; ognuno di essi dà luogo ad una trasformazione antibirazionale *involutoria* che si dirà *collegata* alla rappresentazione piana che si considera. Tuttavia due trasformazioni T, T' relative a due superficie F, F' birazionalmente identiche dal punto di vista reale (e quindi eventualmente relative alla stessa superficie) sono riducibili una all'altra per trasformazioni birazionali del piano, cioè, con locuzione abbreviata, son *simili*; e reciprocamente se T, T' son simili, due qualunque superficie F, F' di cui le T, T' rappresentino il coniugio [1], sono identiche per trasformazioni birazionali reali.

Questa osservazione mostra come il problema di classificare le superficie razionali reali in relazione alle trasformazioni birazionali reali, equivalga a quello di classificare le trasformazioni antibirazionali involutorie rispetto alla similitudine. Tenendo conto del fatto che queste trasformazioni lasciano unito uno dei sistemi α), β), γ), si arriva al seguente teorema:

Le trasformazioni antibirazionali involutorie del piano, son riducibili, per trasformazioni quadratiche, ai seguenti tipi, irriducibili fra loro e dotati del minimo numero di punti fondamentali:

a) *Coniugio*;

b) *Trasformazioni antiquadratiche prive di elementi uniti*;

c) *Trasformazioni d'ordine* $m+1$ $(m>1)$ *con un punto fondamentale m-plo* O, *e* $2m$ *punti fondamentali semplici* P_i $(i=1, \dots, 2m)$, *distinti fra loro o infinitamente vicini ad* O *in direzioni distinte e aventi come rette fondamentali omologhe le rette* $p_i = OP_i$;

d) *Trasformazioni di 8° ordine con 7 punti tripli* P_i $(i=1, \dots, 7)$, *aventi ordinatamente per omologhe le cubiche* K_i $(K_1 = (P_1^2 P_2 \dots P_7))$;

e) *Trasformazioni di 17° ordine con 8 punti sestupli* P_i $(i=1, \dots, 8)$, *aventi ordinatamente per omologhe le sestiche* K_i $(K_1 = (P_1^3 P_2^2 \dots P_8^2))$.

La classificazione stabilita da questo teorema ha molte analogie con quella relativa alle trasformazioni birazionali involutorie che deriva dalle ricerche di Bertini, S. Kantor, Castelnuovo, Wiman; ma offre anche alcune singolari differenze, suscettibili di interessanti interpretazioni. Notiamo fra queste il caso b) che non si presenta per le trasformazioni quadratiche involutorie le quali son tutte riducibili all'omologia armonica [2]; e i casi d), e)

[1] Data ad arbitrio una T involutoria si può sempre costruire una F di cui T rappresenti il coniugio.

[2] Bertini, *Sopra una classe di trasformazioni univoche involutorie* [Annali di Matematica, serie II, T. VII (1877) pp. 11-23] n. 4, pag. 14; n. 15, pag. 19.

[3] Con una proiettività *imaginaria* o identica.

nei quali l'esistenza delle trasformazioni richiede, a differenza di quanto succede per le analoghe trasformazioni birazionali, particolari legami fra i punti fondamentali. Affinchè un gruppo di 7 (o risp. 8) punti possa dar origine ad una trasformazione **d**) [o **e**)], è necessario e sufficiente che esista un'antiproiettività involutoria in cui quei punti siano uniti, cioè che quel gruppo sia trasformabile proiettivamente [1] in un gruppo di punti *reali*.

Tutte le superficie con *una falda* dànno luogo a trasformazioni riducibili al coniugio e quindi son trasformabili realmente in un piano reale. Le superficie prive di falde conducono invece tutte al caso **b**) che è l'unico nel quale non vi siano elementi uniti; e poichè tutte le trasformazioni **b**) sono simili fra loro, così tutte le superficie prive di falde sono equivalenti dal nostro punto di vista; in particolare son tutte trasformabili in una quadrica reale priva di punti reali. Trasformando il coniugio di tale quadrica mediante la proiezione della quadrica stessa da un suo punto sopra un piano reale, si ottiene precisamente una trasformazione **b**).

Lasciando da parte i due casi di cui s'è fatto cenno e che si riferiscono a superficie della I^a^ famiglia, gli altri tre casi **c**), **d**), **e**) corrispondono ordinatamente alle tre famiglie, e legittimano chiaramente la distinzione stabilita. In questi tre casi la determinazione delle falde dipende dall'esistenza di particolari sistemi lineari reali che conducono a rappresentare ordinatamente le nostre superficie:

A) *Sopra un piano doppio reale con curva di diramazione d'ordine* $2n$ *dotata d'un punto* $2n$-2-*plo, irriducibile e priva di punti doppi*;

B) *Sopra un piano doppio reale con quartica di diramazione di genere 3*;

C) *Sopra un cono quadrico doppio reale con sestica di diramazione di genere 4.*

È quasi superfluo avvertire che per *superficie rappresentabile sopra un piano doppio reale* intendiamo una superficie che contenga una rete *reale* di grado 2; e che la curva di diramazione del piano doppio è in questo caso una curva *reale.* La rappresentazione suddetta permette subito di dedurre, dal numero delle regioni in cui resta diviso il piano (o il cono) dai rami reali della curva di diramazione, il numero delle falde della superficie [1]; si trova così che nei casi **c**), **d**), **e**) esso è rispettivamente eguale ad m, 4, 5.

Per trovare un legame fra questo numero e un invariante della superficie basta partire dalla proprietà, posseduta da tutte le superficie *con più di una falda*, d'esser rappresentabili sopra un piano *privo di curve fondamentali semplici*, cioè di curve che siano trasformabili in un punto me-

[1] Nel caso C) bisogna prima procurarsi la relazione fra il numero dei rami reali della sestica e quello dei piani tritangenti reali.

diante trasformazione birazionale del piano. Quando la rappresentazione di una superficie F si sia ridotta a godere di questa proprietà, il numero dei punti fondamentali risulta indipendente dal procedimento di riduzione ed eguale ad $I + 1$, se I è l'invariante di Zeuthen-Segre della superficie. La mancanza di curve fondamentali semplici porta di conseguenza che la trasformazione antibirazionale involutoria T, relativa alla rappresentazione considerata, abbia meno di $I + 1$ punti fondamentali; ne segue che il numero $I + 1$ relativo a qualunque trasformata reale di F non può scendere al disotto del minimo numero di punti fondamentali a cui è riducibile la T; e si prova senza difficoltà che tale limite è raggiunto.

In definitiva si ottiene il seguente teorema:

Il valore dell'invariante di Zeuthen-Segre inerente alle superficie razionali reali aventi uno stesso numero m di falde, e appartenenti ad una medesima famiglia, non può discendere al disotto di un minimo che si raggiunge effettivamente con una opportuna trasformazione birazionale reale. Il valor minimo a cui si allude è dato dalla tabella seguente:

Per la Iª famiglia $I = 2m$ *se* $m > 1$, $I = -1$ *se* $m = 1$, $I = 0$ *se* $m = 0$;

Per la IIª famiglia $I = 6$, $m = 4$;

Per la IIIª famiglia $I = 7$, $m = 5$.

La costruzione effettiva di superficie, proiettivamente determinate, con dato numero di falde e col valor minimo di I, non presenta alcuna seria difficoltà.

Ad ogni *classe*, cioè ad ogni insieme di superficie razionali equivalenti per trasformazioni birazionali reali è legato un certo numero di *moduli reali*. La ricerca di questi, ossia delle condizioni d'identità birazionale reale di due superficie razionali reali F, F', si fa tenendo conto del fatto che le trasformazioni reali mutano uno nell'altro due sistemi caratteristici. Approfondendo lo studio di questi sistemi e delle loro proprietà (sempre nel caso $m > 1$, perchè per $m = 0, 1$ *non vi sono moduli*) si conclude che *sono moduli*:

Per la Iª famiglia i $2m - 3$ *birapporti reali che sono invarianti proiettivi del gruppo delle* $2m$ *rette* p_i ($i = 1, \dots, 2m$), *le quali, a meno d'una proiettività, si possono ritenere reali*;

Per la IIª e IIIª famiglia i 6 o risp. 8 invarianti proiettivi reali del gruppo dei punti fondamentali della relativa trasformazione **d**) *od* **e**), *che, come è noto, si posson supporre reali.*

Si aggiunga che, nel caso della Iª famiglia, ad ogni gruppo proiettivamente determinato delle $2m$ rette p_i, corrispondono *due* classi di superficie, ciascuna delle quali è legata ad uno dei due segni d'un polinomio caratteristico nella rappresentazione analitica della relativa trasformazione **c**).

Infine lo studio dei sistemi caratteristici aiuta notevolmente la ricerca delle trasformazioni birazionali reali in sè d'una superficie razionale reale. Si trova allora che le superficie della III^a famiglia *a moduli generali* non ne possiedono affatto, mentre quelle della II^a famiglia possiedono un gruppo che si può generare mediante trasformazioni appartenenti a due tipi ben determinati. Nel caso della I^a famiglia il problema presenta maggiori difficoltà e rimane ancora insoluto.

CORRISPONDENZA

Il Segretario MILLOSEVICH dà comunicazione del telegramma fatto inviare da S. M. il RE all'Accademia in ringraziamento degli augurî a S. M. trasmessi dalla Presidenza.

Senatore prof. BLASERNA, presidente della R. Accademia dei Lincei — Roma.

S. M. il RE ricambia con sincero compiacimento il gentile saluto da lei oggi rivoltogli a nome di codesta insigne Accademia e risponde con cordiale grazie alla patriottica manifestazione.

MATTIOLI.

Lo stesso SEGRETARIO aggiunge che in esecuzione della unanime deliberazione presa dall'Accademia dei Lincei nella seduta del 5 novembre corr., d'inviare ai nostri soldati combattenti in Africa plausi ed auguri, il Presidente dell'Accademia mandava al generale CANEVA il seguente telegramma:

Generale CANEVA Comandante Esercito Africa — Tripoli.

Accademia Lincei sua prima adunanza applaude patriottismo valore nostro esercito nostra armata Africa, augura nuovi trionfi apportatori civiltà regioni un giorno dominio Impero Romano.

BLASERNA.

A questo telegramma il generale CANEVA rispondeva nel modo seguente:

Senatore BLASERNA, Accademia Lincei — Roma.

Fieri del saluto vostro ringraziamo commossi gl'illustri accademici italiani e il loro degno Presidente.

CANEVA.

E. M.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª TRANSUNTI.
2ª MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — RENDICONTI *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XX. (1892-1911). 2° Sem. Fasc. 10°.
RENDICONTI *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XX (1892-1911). Fasc 5°-6°.
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VIII. Fasc. 22°.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.° — *Roma. Torino e Firenze.*
ULRICO HOEPLI. — *Milano, Pisa e Napoli.*

RENDICONTI — Novembre 1911.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 19 novembre 1911.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

CORRISPONDENZA

(*) Questa Nota verrà pubblicata in un prossimo fascicolo.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 3 dicembre 1911* N. 11.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 3 dicembre 1911.

Volume XX.° — Fascicolo 11°

2° Semestre.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei · qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a)* Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b)* Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c)* Con un ringraziamento all'autore. - *d)* Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

// RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 3 dicembre 1911.

P. Blaserna Presidente.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Entomologia agraria. — *Nuovi studî sulla diffusione spontanea della fillossera.* Nota (27ª) del Socio B. Grassi e del dott. M. Topi.

Nel marzo u. s. pubblicammo i risultati di alcune nostre osservazioni ed esperienze preliminari sulla diffusione spontanea della fillossera. A caposaldo dei nostri studî ponemmo la conclusione, a cui ci avevano condotto le nostre precedenti ricerche, che, cioè, i modi più temibili di diffusione della fillossera per le viti europee, sono principalmente due:

1) le prime larve (neonate), che abbandonano le radici;
2) il trasporto di barbatelle, o di pezzi di radici infette.

La nostra Nota riguardava esclusivamente il primo modo di diffusione.

Dopo aver riassunto le opinioni dei varî autori e lo stato della questione all'inizio delle nostre ricerche, esponevamo brevemente le nostre osservazioni ed esperienze, e, finendo, esprimevamo l'opinione che, allo stato dei fatti, potevasi ritenere — ripetiamo le nostre parole — « che le prime larve non si fissino senza aver migrato alla superficie del suolo, in piena luce; *se la regola non patisca eccezioni sarà oggetto di nuovi esperimenti* ».

Lo scopo appunto della nostra Nota era quello di porre il problema e di mostrare al Ministero di agricoltura la necessità che altre ricerche ed esperienze lumeggiassero ogni lato della questione. Esso, con solerzia, della quale gli rendiamo vivi ringraziamenti, accolse la nostra proposta e ci mise in grado

di riprendere le ricerche a Fauglia nell'estate scorsa. Ora ne esponiamo i risultati, i quali, se non aprono ancora la via alla soluzione del grave problema, come noi ci eravamo lusingati, portano tuttavia un contributo di indubbio valore pratico alla migliore conoscenza della biologia dell'afide.

Premettiamo che tutte le sperienze che riferiremo sono state fatte con viti europee.

*
* *

In primavera abbiamo infettato circa ottanta barbatelle di viti piantate in vaso; non avendo a disposizione delle galle fillosseriche, nè, da altra parte, essendo questa la stagione propizia per tal modo di infezione, vennero adoperate radici di viti piene di ibernanti o di fillossere in varî stadî di sviluppo.

Un esame successivo delle barbatelle dette luogo a varie osservazioni, le quali però non permettevano alcuna conclusione definitiva. Vi erano infatti barbatelle, nelle quali le radici infette erano quelle del secondo palco, che si trovavano a contatto o quasi con le radici infettanti; mentre le radici del primo palco (più prossimo alla superficie del terreno) e quelle dell'ultimo (le più profonde) erano indenni. In questo caso riusciva difficile ammettere che le neonate, dopo raggiunta la superficie, avessero tutte schivate le radici del palco superiore, se non supponendo che queste ultime si fossero sviluppate più tardi; il che non era presumibile, data la loro lunghezza. Aggiungasi che in altre barbatelle erano infette soltanto le radici superiori; in altre le nodosità si trovavano esclusivamente su radici che avevano raggiunta la parete del vaso, mentre le più corte erano indenni, il che faceva supporre che l'infezione fosse stata prodotta da neonate che, dopo aver raggiunto la superficie, fossero ridiscese lungo la parete.

*
* *

In giugno, una diecina dei suddetti vasi, contenenti altrettante barbatelle infette, vennero ricoperti alla superficie con uno strato di cemento, che aderiva alle pareti del vaso ed al fusticino della barbatella: talvolta fra il fusticino ed il cemento, per impedire un probabile strozzamento della barbatella, era posto un anello di vischio (così denominiamo per brevità un *Raupenleim* da noi acquistato in Germania) che permetteva l'accrescimento del fusto, pure occludendo perfettamente ogni apertura. In tal modo era reso impossibile alla luce di arrivare alla superficie del terreno.

Alla superficie di altri dieci dei suddetti vasi con barbatelle fillosserate venne posto uno strato di 6-7 cm. di sabbia immunizzante di Pozzallo: sabbia che si ritiene ostacolante il cammino della larva. Questa sabbia venne mantenuta costantemente asciutta, per impedire che il possibile costipamento — ove avvenisse, causato dalla umidità — lasciasse l'adito fra la sabbia e la parete, e fra la sabbia ed il fusticino, all'uscita delle larve.

Tutti i vasi erano interamente chiusi inferiormente, e l'umidità necessaria per la vegetazione della barbatella era ottenuta immergendo il vaso in altro pieno di acqua.

Di due filari contigui di viti europee, presso a poco egualmente infetti, l'uno venne zappato due volte superficialmente in luglio ed agosto, l'altro lasciato incolto ed erboso: ciò allo scopo di vedere se alla fine di settembre si potesse notare una differenza nella quantità delle fillossere sulle radici. Diciamo fin d'ora che l'esperienza non ha dato risultati praticamente apprezzabili, anche a causa della scarsa infezione radicale.

La stessa cementazione alla superficie, fatta nei vasi, venne eseguita anche in tre località all'aperto. Nella prima località vennero cementate quattro viti, previamente riconosciute infette: lo strato di cemento, che comprendeva tutte le quattro viti, si estendeva da ogni lato, fino a 50-60 cm. dai ceppi della vite. Nella seconda località lo strato di cemento comprendeva sette viti fillosserate; negli spazî fra due viti vennero anche incluse due barbatelle di viti indenni; altre barbatelle indenni, piantate in un filare contiguo di viti fillosserate, facevano da testimoni. Nella terza località furono cementate quattro viti fillosserate, includendovi, come nel caso precedente, due barbatelle indenni; qui pure altre barbatelle indenni piantate in mezzo a viti vicine fillosserate, facevano da controllo.

In altra località, scelte opportunamente quattordici viti fillosserate, venne compresso fortemente il terreno intorno ad esse; al colletto di sette di queste piante, venne anche fatto un anello di vischio; tutto il terreno attorno alle quattordici viti venne infine innaffiato due volte la settimana, dal luglio alla fine di settembre, con una soluzione di creolina, mantenendo sempre ben compresso il terreno. Anche fra queste viti vennero piantate delle barbatelle indenni, mentre altre, sparse nei filari fillosserati contigui, facevano da testimoni.

Attorno al ceppo di altre viti fillosserate venne scavato il terreno, fino alla profondità di 20-30 cm.; il vuoto è stato poi riempito di sabbia di Pozzallo. Questa sabbia, come venne accertato dopo le pioggie, bagnata non costipa: non si produssero quindi fessure fra la sabbia ed il terreno, e la sabbia ed il ceppo della vite. Anche fra le viti così trattate furono piantate delle barbatelle indenni, che erano inoltre preservate da una possibile infezione, da parte di radicicole trasportate dal vento, per mezzo di ripari di latta invischiati.

Si volle anche tentare quale azione potesse esercitare sulle viti fillosserate il crud ammoniacale (residuo della fabbricazione del gas illuminante, non privato di cianuri), quando fosse sparso alla superficie in uno strato di sei-sette cm.

Oltre le suddette, si fecero altre esperienze per provare la possibilità del passaggio delle larve attraverso il terreno, senza venire alla superficie, in cassette di legno ed in vasi.

In quattro cassette di legno rettangolari, chiuse da ogni parte, vennero poste due barbatelle per ciascuna: l'una barbatella era infetta, l'altra indenne.

Le barbatelle uscivano da due fori praticati nel coperchio e spalmati di vischio. La distanza fra i fusticini delle due barbatelle era di oltre 30 cm.; fra le radici, di almeno 20 cm. Nell'interno delle cassette non penetrava assolutamente la luce.

Esperienze simili sono state fatte in vasi: in ognuno venivano messe due barbatelle, l'una infetta e l'altra indenne, curando che le radici si trovassero alla distanza le une dalle altre da 2 a 10 cm. Il terreno adoperato non conteneva certamente fillossere. Alla parte superiore il vaso poi veniva chiuso, come negli altri vasi sopraricordati, da uno strato di cemento, o vi era posto uno strato di sabbia di Pozzallo dell'altezza di 7-8 cm. L'umidità necessaria per la vegetazione era ottenuta col metodo già indicato sopra. Furono così preparati quindici vasi. In altri due, preparati allo stesso modo, aggiungemmo, al livello dei palchi delle radici, dei cannelli di paglia, che avrebbero permesso alla fillossera il passaggio dalle radici della pianta infetta a quelle della pianta indenne, qualora le neonate avessero preferito tale cammino; ed avrebbero rappresentato nel terreno del vaso le gallerie che si trovano naturalmente, sia prodotte da insetti o da vermi, sia da vegetali in putrefazione.

Infine altre barbatelle fillosserate furono piantate in vasi pieni esclusivamente di sabbia di Pozzallo; altre interamente nella sabbia vulcanica dell'Etna, e precisamente di Pedara, parzialmente immunizzante.

*
* *

Intanto che si attendeva l'esito di tutte queste esperienze, ne venivano fatte e condotte a termine altre.

In capsule ponevamo delle radici infette (sempre di viti europee) prevalentemente con nodosità, sulle quali avevamo lasciato solo madri ed uova. Vi univamo anche radici indenni e le coprivamo poi tutte con uno strato di terra umida. Alcune di queste capsule venivano lasciate alla luce, altre erano coperte più volte con carta e stoffa e chiuse in casse, sottraendole così del tutto all'azione della luce.

Queste esperienze furono ripetute più volte.

Le capsule venivano esaminate dopo una ventina di giorni circa. Il risultato è stato costantemente eguale, sia nelle capsule tenute alla luce che in quelle tenute all'oscuro: sulle radici infette le madri hanno continuato ad ovificare, le uova hanno schiuso e le neonate, in parte, si sono fissate sulle stesse radici, andando avanti a svilupparsi. Le radici indenni si sono conservate indenni: molte però erano seccate o marcite.

Sulle radici di una barbatella europea indenne abbiamo portato abbondanti nodosità, su cui avevamo lasciato soltanto madri ed uova. La barbatella venne poi chiusa in un vaso arrovesciato, chiuso da ogni parte, tranne il solito foro inferiore del vaso, dal quale usciva fuori il fusticino; in corrispondenza a questo foro vi era sul fusticino un anello di vischio: così la luce non poteva assolutamente penetrare all'interno. La barbatella venne esaminata dopo circa un mese; sulle radici vi erano numerose nodosità, sulle quali si trovavano, in grandissima maggioranza, fillossere prossime ad ovificare. Queste fillossere erano indubbiamente schiuse dalle uova depostevi quando venne infettata la barbatella.

Il coperchio di una scatola rettangolare era costituito da una parte mediana, la più grande, in legno, da un vetro azzurro ad una estremità e da un vetro rosso all'altra. Nella parte centrale della scatola si ponevano delle radici fillosserate, con nodosità e tuberosità. Dopo un certo tempo — una giornata o due, quando le radici cominciavano a disseccare — aperta la scatola si trovava che tutte le fillossere, o quasi tutte, in ogni stadio abbandonando le radici si erano portate dalla parte della scatola in corrispondenza del vetro azzurro; nessuna o pochissime — due o tre al massimo, di qualunque stadio — dalla parte del rosso. Gli esperimenti furono ripetuti per diversi giorni con risultati a volte assoluti, sempre nettissimi: la fillossera, emigrando, andava sempre verso l'azzurro, ossia verso la luce.

L'esperienza fu anche ripetuta con galle, da cui uscivano esclusivamente o quasi, neogallecole-radicicole; anche in questo caso il risultato fu identico: le neonate, pur destinate a vita ipogea, andarono tutte verso l'azzurro.

È dunque manifesta l'azione direttiva che la luce esercita sul cammino delle fillossere migranti. Tuttavia essa non è il solo agente necessario, che guidi la fillossera nella sua diffusione almeno per le viti europee, come è dimostrato dai risultati delle altre esperienze, risultati che ora passiamo ad esporre.

*
* *

I vasi contenenti una sola barbatella fillosserata, cementati od insabbiati alla superficie, vennero esaminati in varie epoche per rendersi conto dell'andamento dell'infezione sulle radici. L'esame degli altri vasi e delle prove fatte all'aperto fu eseguìto alla fine di settembre.

Tutte le barbatelle infette, contenute una per ogni vaso cementato od insabbiato alla superficie, si sono conservate sempre fillosserate. Non è stata notata nemmeno, in confronto alle barbatelle fillosserate che non avevano subìto nessun trattamento, una apprezzabile e costante diminuzione nella quantità delle fillossere, nè una diversa distribuzione di esse sulle radici. I pezzi di radice, che erano stati messi in questi vasi in primavera per infettare

le barbatelle, erano ancora fillosserati alla fine di settembre: vi erano fillossere in ogni stadio ed uova; spesso anche neonate arrestate nel loro sviluppo.

Un'osservazione, che non crediamo inutile rilevare, benchè non attinente strettamente all'argomento che ci occupa, è la seguente: in alcuni vasi l'acqua penetrando attraverso le pareti, aveva reso il terreno inferiormente umidissimo, motoso; in questi casi sulle radici fillosserate si trovavano moltissime ninfe; esse non mancavano perfino su pezzi di radici grosse di viti europee messi nei vasi per infettare. La cosa, trattandosi di viti europee, era, almeno in Toscana, molto anormale; l'assenza e la estrema scarsità di ninfe sulle barbatelle trovantisi in terreno più asciutto, ci ha fatto pensare che, in questi casi, l'umidità sia stata una delle cause principali della produzione delle alate.

Nei dieci vasi, cementati alla superficie, contenenti ognuno due barbatelle, l'una fillosserata e l'altra indenne, sette delle dieci barbatelle fillosserate, alla fine di settembre lo erano ancora, e, di queste, tre lo erano pochissimo; le altre tre non presentavano più nè fillossera, nè lesioni fillosseriche. In questa esperienza — contrariamente alle precedenti — sarebbe quindi avvenuta una parziale disinfezione. Delle dieci barbatelle originariamente indenni piantate negli stessi vasi, le tre che erano insieme alle tre che si disinfettarono totalmente, non presentavano traccia di infezione fillosserica. Delle altre sette se ne infettarono quattro con le radici a distanza rispettivamente di meno di due, di cinque, di sei e di sette cm. dalle radici della barbatella infetta. Quella alla distanza di sei cm. era una delle due fra le cui radici e quelle della pianta infetta erano stati posti dei cannelli di paglia.

Nei sette vasi, in cui alla superficie del terreno venne posto uno strato di sei-sette cm. di sabbia di Pozzallo, tutte le barbatelle infette si conservarono tali; le barbatelle indenni con le radici distanti due-dieci cm. dalle radici della barbatella infetta (una soltanto aveva le radici ad una distanza inferiore di due cm.) s'infettarono tutte in misura più o meno grande. D'altra parte, che la sabbia asciutta, posta alla superficie, ostacolasse od impedisse il cammino delle larve, era dimostrato da un'altra esperienza, ripetuta più volte: in un vaso, contenente una barbatella europea indenne, fu posto alla superficie del terreno uno strato di sette-otto cm. di sabbia: alla superficie di questa vennero poste numerose foglie con galle, da cui uscivano quasi esclusivamente radicicole. La barbatella si conservò sempre indenne.

Le barbatelle fillosserate, coltivate interamente nella sabbia di Pozzallo, si sono conservate infette, benchè mai la fillossera vi fosse numerosa nè abbondanti le lesioni; anche la barbatella fillosserata piantata nella cenere vulcanica di Pedara si è conservata infetta; questi risultati confermano che neppure questi terreni hanno proprietà insetticide, e la loro azione antifillosserica deve probabilmente limitarsi ad ostacolare ed impedire il cammino delle larve (sabbia di Pozzallo), ovvero se ne devono cercare le cause nel-

l'alta temperatura e nella secchezza, a cui il suolo può giungere in certe località (cenere vulcanica di Pedara).

Nelle cassette di legno che abbiamo sopra descritte, la vegetazione è stata scarsa per deficienza di aereazione e di umidità. Tre delle quattro barbatelle infette presentavano, alla fine di settembre, ancora fillossere e lesioni fillosseriche, due però in piccol grado; la quarta, con scarse radici, si era disinfettata. Delle quattro barbatelle indenni, con le radici a circa venti cm. di distanza dalle radici della barbatella infetta, tre si sono conservate indenni (due però avevano scarso capillizio radicale); la quarta si è debolmente infettata.

Degli esperimenti fatti in aperta campagna, lo spargimento del crud ammoniacale alla superficie del terreno in uno strato di 7-8 cm. non ha rivelato un'apprezzabile azione nociva sulla fillossera; la vegetazione delle piante, dopo le pioggie, ne ha invece sofferto assai. Tutte le piante mostravano gli orli delle foglie seccati; alcune persero totalmente le foglie; però in fine di stagione la vegetazione riprese.

La sabbia di Pozzallo, messa intorno ai ceppi delle viti, non ha ridotto la quantità della fillossera in modo sensibile.

Le nuove radici sviluppatesi sul ceppo si son di regola conservate indenni nella porzione in cui erano immerse nella sabbia, infettandosi nella porzione rimanente. In un caso sono state notate numerose nodosità, che si erano sviluppate su radici capillari, occupanti la cavità di un fusticino erbaceo in decomposizione, casualmente sepolto nella sabbia; evidentemente la fillossera aveva progredito lungo la cavità in tal modo formatasi nel terreno.

Anche le barbatelle indenni, piantate fra le viti infette colla sabbia intorno al ceppo, si sono infettate, comprese quelle che erano state protette esternamente con lamine di latta invischiate.

Ugualmente s' infettarono tutte le barbatelle, piantate, per controllo, in diverse località, fra viti infette.

Se i risultati dei vasi cementati alla superficie potevano lasciare qualche dubbio, questo non è stato certo alimentato dai risultati delle cementazioni alla superficie del terreno, in cui si trovavano viti fillosserate, all'aperto.

Infatti non solo le viti infette non si sono disinfettate, nè è diminuito il grado dell' infezione fillosserica, ma anche le barbatelle di viti indenni, piantate in mezzo alle viti fillosserate e comprese nella superficie cementata, si sono fillosserate. È da rilevare che se in qualche caso l' infezione è avvenuta col passaggio delle fillossere da radici infette della vite sviluppatesi nel terreno smosso dove era stata impiantata la barbatella, e quindi a brevissima distanza od in contatto con le radici di questa, spessissime volte le radici della barbatella non avevano prossime radici fillosserate. In questi casi deve ritenersi o che la fillossera si sia diffusa attraverso il terreno o, al più, che, salita alla superficie abbia approfittato dei meati fra la superficie

del terreno ed il cemento e sia ridiscesa lungo il fusticino della barbatella: in ogni caso sempre nell'oscurità.

Si potrebbe tuttavia tentare di togliere valore a questi esperimenti, supponendo l'infezione sia avvenuta in corrispondenza del terreno al di là del tratto coperto di cemento; ma questa supposizione, a nostro avviso, non ha fondamento.

Anche la compressione e la disinfezione del terreno con creolina (due volte alla settimana) non ha dato risultati: le viti si sono conservate fillosseratissime e le barbatelle indenni piantate fra di esse si sono infettate; la fillossera vi era molto abbondante sulle radici piccole e grosse.

*
* *

Dal complesso delle esperienze sopra riportate risulta:

che è del tutto improbabile, che la fillossera possa in terreno compatto, non crepacciato nè forato da gallerie, diffondersi attraverso il terreno, senza raggiungerne la superficie, e così infettare le radici di altre viti.

che è indubbia l'influenza della luce sulla direzione del cammino della fillossera neonata: la luce l'attrae, come la lampada certe farfalle.

che è del pari indubbio, d'altra parte, che le fillossere neonate possono fissarsi e svilupparsi senza aver veduto la luce, fermandosi sulla stessa radice, su cui sono nate (dopo essersene, se mai, allontanate, ed avervi quindi fatto ritorno), ovvero passando su altre radici a contatto, o molto prossime della stessa o di altre viti, attraverso le crepe del terreno, le gallerie scavate da animali, le cavità formatesi per i lavori del terreno, per la decomposizione e la putrefazione delle sostanze organiche ecc.

Non è altrettanto certo, però è probabile che vengano alla superficie le neonate, ogniqualvolta arriva ad esse un pò di luce attraverso il terreno; la neonata così obbedisce al fototropismo positivo al quale certamente è soggetta, indipendentemente dalla qualità e dalla quantità di nutrimento che trova a sua disposizione.

Probabilmente, una volta venuta alla superficie non si approfonda più, se non sopravviene l'oscurità della notte [1].

[1] A conferma di questa ipotesi ricordiamo che le neonate vaganti sull'orlo di bicchieri, entro i quali sia contenuta un po' di terra con radici fillosserate, non rientrano nel terreno se non quando si fa, artificialmente o naturalmente, scuro.

Topi ha osservato che le neonate, uscite spontaneamente dal terreno e vaganti alla superficie, non profittavano dei meati e dei crepacci del terreno che esse incontravano sul loro cammino, come si sarebbe aspettato, per raggiungere più presto le radici su cui fissarsi.

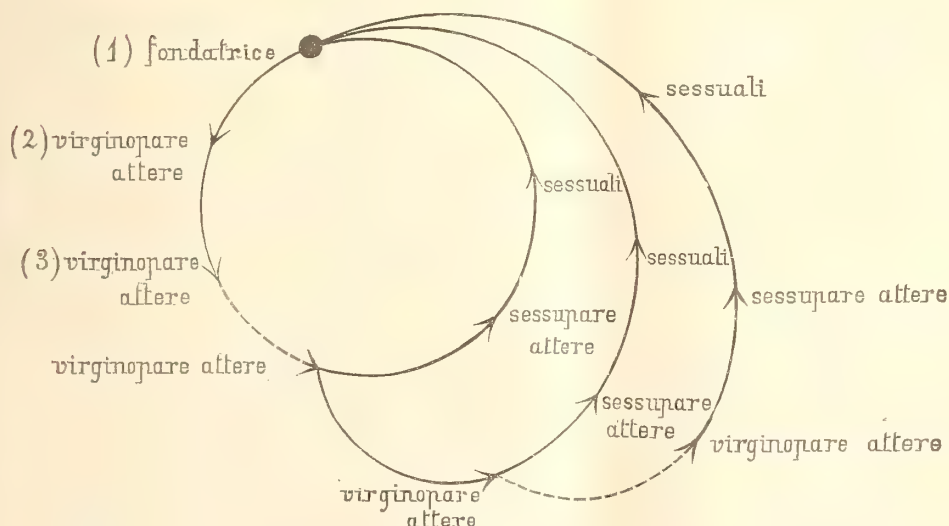
Il loro comportamento è così del tutto differente da quello della femmina sessuale, che penetra in ogni fessura della corteccia della vite, finchè non abbia trovato la località adatta per deporvi l'uovo di inverno.

Per togliere di mezzo qualunque dubbio, le nostre esperienze verranno completate, con metodi d'indagine più delicati, negli anni venturi.

Soltanto dopo queste esperienze potremo tentare di trar profitto di fatti ben stabiliti per la lotta contro la fillossera.

Zoologia. — *Schemi del ciclo evolutivo di alcune Fillosserine (Phylloxerinini, Parthenophylloxera ilicis, Acanthaphis spinulosa* e *Phylloxera quercus*). Nota (28ª) del prof. B. Grassi e della dott. Anna Foà.

A complemento di una precedente Nota (la 19ª della nostra serie sulle Fillosserine) riteniamo utile pubblicare anche gli schemi dei cicli dei *Phylloxerinini*, della *Phylloxera* (*subgenus Parthenophylloxera*) *ilicis* Grassi, della *Phylloxera quercus* De Fonsc. e della *Phylloxera* (*subgenus Acanthaphis*) *spinulosa* (Targioni), schemi dedotti dalle nostre ricerche prolungate per alcuni anni.

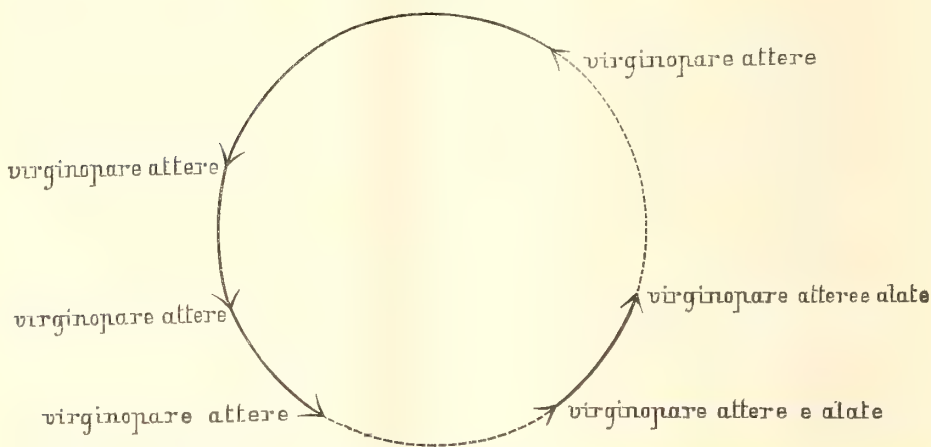
Phylloxerinini

Schema del ciclo evolutivo dei *Phylloxerinini*.

Note. — La generazione fondatrice si trova in aprile e maggio; durante i mesi di giugno, luglio e agosto, seguono ad essa almeno due generazioni di virginopare attere; la penultima e fors'anche la terz'ultima generazione (non teniamo conto di quella sessuale) dell'annata constano di

attere sessupare e virginopare; l'ultima soltanto di sessupare attere (ottobre e novembre). L'uovo d'inverno viene depositato in autunno. Mancano le ibernanti.

Dati storici. — Il ciclo della *Phylloxerina salicis* è stato studiato contemporaneamente da noi e da Börner. Nella pubblicazione del 10 novembre 1908 egli scriveva che, a quanto sembra, mancano le alate. Nella nostra Nota del 20 dicembre 1908 davamo già come definitiva la mancanza delle alate.

Il ciclo di sviluppo della *Phylloxerina populi* è stato determinato da noi.

Parthenophylloxera ilicis.

Schema del ciclo evolutivo della *Phylloxera* (subgen. *Parthenophylloxera*) *ilicis* Grassi.

Note. — Il ciclo — da noi seguito in serre ben esposte, ma non artificialmente riscaldate — si riduce ad una serie continua di generazioni partenogenetiche, perciò non si può distinguere una fondatrice. In inverno, in primavera ed in estate non si trovano che attere virginopare; in autunno possono comparire anche poche alate del pari virginopare. Non si constata un ibernamento, ma solo un rallentamento di sviluppo nella stagione fredda, per cui in ogni tempo si possono trovare forme in qualsiasi stadio. È forma poco abbondante, come si comporti in natura d'inverno lo ignoriamo.

Dati storici. — Il ciclo di questa forma è stato determinato da noi.

Phylloxera quercus.

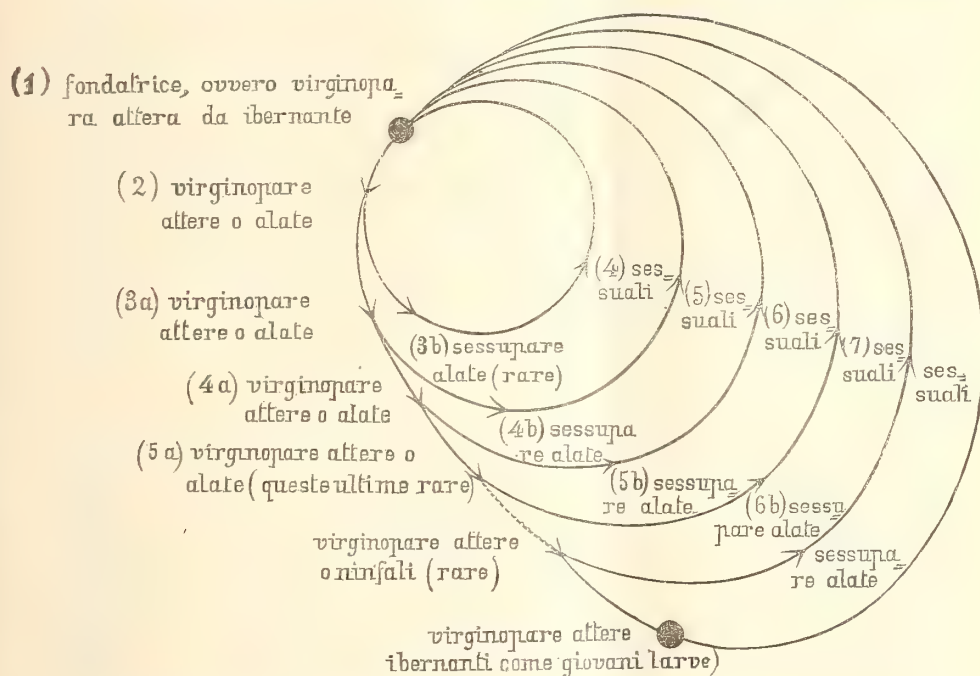
Schema del ciclo evolutivo della *Ph. quercus.*

NOTE. — Della *Ph. quercus* si sono occupate nel mio laboratorio prima la dott. Foà che ha confermato l'esistenza delle virginopare alate migranti dal leccio alla quercia, e poi molto più a lungo la candidata alla laurea in scienze naturali Bonfigli, la quale sotto la mia guida ha in parte confermate e in parte corrette e largamente estese le osservazioni del Fuschini ed ha inoltre segnalata l'esistenza delle ibernanti, ma non ne ha seguìto sufficientemente il destino. Questo punto incerto venne da Grassi nel corrente anno fatto oggetto di ulteriori ricerche. Da queste nuove ricerche è risultato che tutte le ibernanti sul leccio diventano virginopare attere e che la prole dà luogo a virginopare attere e alate. Due anni fa la Bonfigli aveva seguìto il destino di un'unica ibernante; anch'essa l'aveva veduta diventare virginopara attera e diventar madre di attere e di alate, che da alcuni indizi suppose sessupare, contrariamente a quanto si è poi verificato. Se la supposizione della Bonfigli sia stata erronea o se, forse in rapporto con una minor durata dell'ibernamento, le alate figlie delle ibernanti possano dar luogo a sessupare, è ancora da dimostrare. A me basta mettere in rilievo che, subentrando l'inverno, le prime larve entrano in letargo; e, alla primavera, ridestandosi, si comportano perfettamente come le fondatrici nella prima generazione e come le figlie di queste nella seconda generazione. Si può esser certi che invece, se fosse continuata la buona stagione, le prime larve avrebbero continuato a diventare in parte alate sessupare e in parte virginopare attere, le quali ultime avrebbero alla loro volta dato vita ad alate sessupare e ad attere virginopare e così di seguito. Questa certezza si desume dal fatto che in certe annate la buona stagione a Roma si prolunga quasi ininterrotta sino al febbraio e in questo caso la specie in discorso continua a proliferare caratterizzata da generazioni alate sessupare e virginopare attere, senza alate virginopare. D'altra parte basta collocare alcuni nostri vasi d'esperimento in un ambiente un po' riparato e un po' tiepido per vedere che la fillossera continua a proliferare nelle forme suddette, ossia come suol fare d'estate e d'autunno e non come fa di primavera.

Tutto il ciclo evolutivo della *Phylloxera quercus* appare evidente dallo schema sopra riportato: esso è stato compilato dalla sig.[na] dott. Bonfigli e venne da noi alquanto modificato.

Acanthaphis spinulosa.

NOTE. — Anche nell'*Acanthaphis spinulosa*, durante l'inverno, come nel *Viteus vastator*, nella *Moritziella corticalis* ecc., restano le ibernanti e l'uovo durevole, le une sulle gemme e sui ramoscelli, l'altro sui ramoscelli. L'uovo durevole schiude assai precocemente (nella prima metà di marzo), molto prima che la pianta cominci a sviluppare le nuove foglie. Perciò la larva della fondatrice si fissa sui ramoscelli come le ibernanti e, come queste, è fornita di rostro lunghissimo. Ai primi di aprile, ancora avanti

che compaiano le prime foglie, tanto le ibernanti quanto le prime larve schiusesi dalle uova durevoli cominciano a fare le mute; verso la metà del mese diventano tutte virginopare attere adulte. (Non si distinguono in nessuno stadio le fondatrici dalle virginopare attere provenienti dalle ibernanti).

Schema del ciclo evolutivo della *Phylloxera* (subgen. *Acanthaphis*) *spinulosa.*

La prima generazione può compiersi interamente sui ramoscelli, se mancano le foglie; ma appena le foglie principiano a spuntare vi passano le fillossere in differenti stadî di sviluppo. Ogni madre depone un numero grandissimo di uova, le quali si schiudono sei o sette giorni dopo la deposizione. Verso la fine di aprile o ai primi di maggio cominciano ad apparire le prime larve della seconda generazione, le quali verso la metà del mese sono diventate adulte, in parte virginopare attere e in parte virginopare alate. Le alate migrano su altri cerri, forse anche passano dai rami, su cui si sono sviluppate, ad altri della medesima pianta, e vi depositano uova; ogni alata ne fa una ventina circa o anche più, però sempre un numero di gran lunga inferiore a quello delle virginopare attere. Le alate non producono mai macchie gialle sulle foglie, quindi probabilmente non si nutrono, però si trovano spesso col rostro infilato nella foglia, alla quale restano così fissate, come avviene per le forme ibernanti sui ramoscelli.

Le prime forme adulte della terza generazione compaiono in principio di giugno. Esse possono derivare dalle alate migratrici, o dalle virginopare attere

rimaste sulle piante originali. Nel primo caso, sono per la massima parte attere virginopare, più raramente alate virginopare, eccezionalmente alate sessupare: nel secondo caso sono per la massima parte alate virginopare, più raramente attere virginopare; però queste attere virginopare possono mancare del tutto e così alcuni cerri restano disinfettati completamente; rimangono però sulle foglie le tracce dell'infezione passata, rappresentate da macchie gialle, o da corrispondenti punti disseccati.

Le prime forme adulte della quarta generazione compaiono dal principio alla metà di luglio. Esse possono essere nipoti delle prime alate virginopare e figlie di attere virginopare, ed in questo caso sono per la massima parte alate (virginopare, o sessupare, o eccezionalmente virgino-sessupare) e in piccola parte virginopare attere (queste ultime possono anche mancare). Oppure possono essere figlie di alate virginopare, ed in questo caso sono per lo più attere virginopare; possono anche essere figlie di alate sessupare, e sono quindi individui sessuali. Perciò, a cominciare da quest'epoca, si trovano facilmente sui cerri ad un tempo tutte le varie forme di *Acanthaphis spinulosa.*

Per la circostanza che la migrazione delle alate avviene su piante eguali a quelle da cui si sono dipartite, e inoltre per il fatto che le generazioni fin dal principio si sovrappongono, cioè, incominciano a nascere e maturare gli individui di una generazione successiva prima che la madre attera virginopara abbia terminato di deporre le sue uova, non è possibile distinguere le varie generazioni, se non tenendole separate artificialmente, e questo abbiamo fatto fino alla quarta; più in là non ci siamo spinti. Possiamo tuttavia ammettere che si abbiano per le *A. spinulosa* otto o nove generazioni annuali.

Le forme alate, che, come si è detto, incominciano ad apparire in maggio, sono sempre numerose durante le generazioni successive, ed esistono ancora in novembre; esse, come fu pure detto, nella seconda generazione sono tutte virginopare, poi in parte virginopare e in piccolissima parte sessupare, ma di mano in mano aumenta il numero delle sessupare e diminuisce quello delle virginopare; qualche rara forma è virgino-sessupara (da una sola alata allevata artificialmente abbiamo avuto un maschio e una dozzina di prime larve rostrate). Dall'agosto in poi sono tutte sessupare, salvo rarissime eccezioni; ciascuna è esclusivamente masculipara ovvero femminipara; inoltre in certe epoche, per ragioni che ci sono restate ignote, predominano in modo straordinario le masculipare, in altre le femminipare, così che i due sessi non facilmente vengono a incontrarsi e il numero delle uova durevoli è assai minore di quello che si potrebbe aspettare, data la grande quantità di sessuali che si producono. Le uova di sessuali si schiudono di regola in dieci o undici giorni, ma possono impiegarne o qualcuno di meno se la stagione corre calda, o anche molti di più se le condizioni sono sfavorevoli. I maschi di regola si sviluppano più rapidamente delle femmine. Abbiamo trovato nel 1907 le prime uova durevoli già alla fine della primavera.

Il grandissimo numero di alate sessupare, superiore a quello delle attere virginopare, è un fattore che contribuisce potentemente a tenere in freno la infezione sui cerri, sicchè molte piante restano disinfettate, o hanno solo sessuali, che per sè non producono danni. Ai primi di dicembre si trovano ancora le ultime attere virginopare, che molto probabilmente appartengono alla stessa generazione delle ultime alate sessupare. Le figlie di queste attere ibernano, come prime larve, sulle gemme e sui ramoscelli; esse non sono mai molto numerose.

DATI STORICI. — La fillossera del cerro è stata scoperta da Targioni-Tozzetti, che ne ha fatto conoscere la serie virginopara attera e la serie alata. Successivamente il Del Guercio, avvalorando sospetti avanzati da altri autori, erroneamente fondeva questa specie con la *Moritziella corticalis*. In Note precedenti la Foà pubblicava una parte del ciclo evolutivo che ora è qui esposto completamente.

Meccanica. — *Sulla torsione di un cilindro di rotazione.* Nota del Corrisp. O. TEDONE.

1. In questa Nota ci occupiamo di una serie di quistioni che, con giusta ragione, possono essere comprese sotto il nome di problema generale della torsione di un cilindro di rotazione. La soluzione ne è sempre molto semplice, per quanto non sia a mia conoscenza che essa sia stata mai data da altri, ed ha qualche importanza perchè conduce ad una generalizzazione della formola di Coulomb e ad un caso semplice in cui si può sperimentare il noto principio intuitivo di de Saint-Venant.

Supponiamo che il cilindro che vogliamo prendere in considerazione abbia per lunghezza h ed R per raggio della base. Scegliamo quindi gli assi coordinati in modo che l'origine sia nel centro di una delle basi e che l'asse del cilindro cada sulla parte positiva dell'asse z; e, introducendo coordinate cilindriche, poniamo:

$$x = l \cos \psi \quad , \quad y = l \operatorname{sen} \psi . \tag{1}$$

Le quistioni a cui abbiamo alluso in principio sono quelle quistioni d'equilibrio su un cilindro di rotazione in cui sulla superficie laterale e sulle due basi sono dati gli spostamenti, ovvero le tensioni, sotto le rispettive forme:

$$u = -u_\psi \operatorname{sen} \psi \quad , \quad v = u_\psi \cos \psi \quad , \quad w = 0 \tag{2}$$

$$\mathrm{L} = -\mathrm{T}_\psi \operatorname{sen} \psi \quad , \quad \mathrm{M} = \mathrm{T}_\psi \cos \psi \quad , \quad \mathrm{N} = 0, \tag{3}$$

dove u_ψ e T_ψ si suppongono funzioni di z soltanto sulla superficie laterale e di l soltanto sulle due basi.

2. Mostriamo intanto dapprima che, se le condizioni in superficie sono della natura di quelle da noi indicate, gli spostamenti u, v, w hanno la forma (2) anche nei punti interni al cilindro dove u_ψ è allora una funzione di l e z da determinarsi opportunamente. Ammesso, infatti, che u, v, w abbiano sempre la forma (2), si soddisfa alle equazioni dell'equilibrio elastico per un corpo isotropo prendendo per u_ψ una funzione qualunque di l e z soddisfacente all'equazione

$$\frac{\partial^2 u_\psi}{\partial l^2} + \frac{1}{l}\frac{\partial u_\psi}{\partial l} - \frac{u_\psi}{l^2} + \frac{\partial^2 u_\psi}{\partial z^2} = 0 \tag{4}$$

e, per convincersene, basta osservare che, nella ipotesi testè fatta, è $\theta = 0$ e quindi u e v sono funzioni armoniche. Inoltre, nella stessa ipotesi, si trova subito che, sulla superficie laterale del cilindro e sulle basi, le tensioni hanno la forma (3) dove, sulla superficie laterale, è

$$T_\psi = \mu\left(\frac{\partial u_\psi}{\partial l} - \frac{u_\psi}{l}\right);$$

sulle due basi, invece,

$$T_\psi = \mp \mu \frac{\partial u_\psi}{\partial z},$$

il segno — valendo per la base $z = 0$ ed il segno + per l'altra. Ciò basta a dimostrare il nostro asserto perchè la quistione da risolvere è ridotta, in ogni caso, a determinare la funzione u_ψ di l e z nel campo da $l = 0$ ad $l = R$, e da $z = 0$ a $z = h$, in modo che in questo campo sia finita e soddisfi alla (4); per $l = R$, u_ψ, ovvero $\frac{\partial u_\psi}{\partial l} - \frac{u_\psi}{l}$, acquisti valori assegnati in funzione di z e, infine, per $z = 0$, $z = h$, u_ψ, ovvero $\frac{\partial u_\psi}{\partial z}$, acquisti dati valori in funzione di l.

Comunque siano scelte le condizioni ai limiti, questa quistione si risolve sempre senza difficoltà con i soliti metodi. Ci limiteremo perciò a considerare soltanto i due casi, particolarmente importanti, in cui: 1°) per $l = R$ sia $\frac{\partial u_\psi}{\partial l} - \frac{u_\psi}{l} = 0$ e quindi sono nulle le tensioni applicate ai punti della superficie laterale del cilindro; 2°) per $z = 0$ sia $u_\psi = 0$, ovvero $\frac{\partial u_\psi}{\partial z} = 0$, e quindi, sulla base $z = 0$ del cilindro siano nulli gli spostamenti, ovvero le tensioni; 3°) per $z = h$, $\frac{\partial u_\psi}{\partial z}$ assuma dati valori in funzione di l e quindi, sulla base $z = h$ del cilindro, sono applicate delle tensioni aventi la forma (3) e del resto, distribuite in un modo qualunque.

3. Per costruire la soluzione del problema nei due casi da noi indicati, poniamo:

$$\mathrm{Sen}\, x = \frac{e^x - e^{-x}}{2} \quad , \quad \mathrm{Cos}\, x = \frac{e^x + e^{-x}}{2} \,,$$

chiamiamo $J_1(x)$ la funzione di Bessel di prim'ordine e di prima specie, ed osserviamo, allora, che le due funzioni:

$$J_1\left(k\frac{l}{R}\right)\mathrm{Sen}\left(k\frac{z}{R}\right) \quad , \quad J_1\left(k\frac{l}{R}\right)\mathrm{Cos}\left(k\frac{z}{R}\right) \tag{5}$$

soddisfano alla condizione

$$\left(\frac{\partial u_\psi}{\partial l} - \frac{u_\psi}{l}\right)_{l=k} = 0 \tag{6}$$

se k è radice dell'equazione

$$k J_1'(k) - J_1(k) = 0 \,. \tag{6'}$$

Inoltre, le due funzioni (5) sono sempre finite e, per $z=0$, si annullano la prima di esse e la derivata rispetto a z della seconda. Abbiamo dunque, in queste due funzioni, le soluzioni elementari delle due quistioni che vogliamo risolvere. E le soluzioni generali saranno subito costruibili, se riusciamo a porre i valori dati di $\frac{\partial u_\psi}{\partial z}$ per $z=h$, nell'intervallo da $l=0$ a $l=R$, sotto la forma

$$\frac{T_\psi}{\mu} = \left(\frac{\partial u_\psi}{\partial z}\right)_{z=h} = \Sigma_i A_i J_1\left(k_i \frac{l}{R}\right)$$

le k_i essendo le infinite radici reali della (6′) e le A_i costanti determinate con le solite regole.

Ora, notando che, se k_i è radice della (6′),

$$\int_0^R l^2 J_1\left(k_i \frac{l}{R}\right) dl = 0 \,,$$

si deduce che, affinchè ciò sia possibile, i valori dati per T_ψ sulla base $z=h$ del cilindro devono esser tali che

$$\int_0^R l^2 T_\psi \, dl = 0 \,. \tag{7}$$

Però, anche quando questa condizione non è verificata, si può sempre trovare

una costante A tale che $T_\psi - Al$ vi soddisfi, bastando prendere

$$A = \frac{4}{R^4} \int_0^R l^2 T_\psi \, dl .$$

Si potrà allora scrivere

$$\frac{T_\psi}{\mu} = \left(\frac{\partial u_\psi}{\partial z}\right)_{z=h} = \frac{A}{\mu} l + \Sigma_i A_i J_1 \left(k_i \frac{l}{R}\right)$$

e $\frac{A}{\mu} l$, come ogni altro termine della serie a secondo membro, soddisfa alla condizione (6), anzi vi soddisfa identicamente.

Il significato della condizione (7) si trova subito, osservando che, nel nostro caso, le tensioni applicate ai punti della base del cilindro $z = h$, hanno una somma nulla ed un momento M parallelo all'asse z e determinato dalla formola

$$M = 2\pi \int_0^R l^2 T_\psi \, dl ;$$

per cui la condizione in parola equivale all'altra che le tensioni applicate alla base $z = h$ si fanno equilibrio come se fossero applicate ai punti di un sistema rigido. Ne viene che, nel caso in cui si richiede che le tensioni applicate alla base $z = 0$ siano nulle, per la possibilità del problema si richiede che la (7) sia verificata; nell'altro caso, invece, in cui si richiede che per $z = 0$ sieno nulli gli spostamenti, la condizione (7) può essere verificata e può anche non esserlo.

Ciò stabilito, le due formole

$$u_\psi = \frac{A}{\mu} lz + R \Sigma_i \frac{A_i}{k_i} J_1 \left(k_i \frac{l}{R}\right) \frac{\text{Sen}\left(k_i \frac{z}{R}\right)}{\text{Cos}\left(k_i \frac{h}{R}\right)}, \tag{8}$$

$$u_\psi = R \Sigma_i \frac{A_i}{k_i} J_1 \left(k_i \frac{l}{R}\right) \frac{\text{Cos}\left(k_i \frac{z}{R}\right)}{\text{Sen}\left(k_i \frac{h}{R}\right)} \tag{8'}$$

risolvono il problema propostoci nei due casi che abbiamo detto di voler considerare.

4. Pel seguito ci limiteremo a considerare soltanto la (8). L'angolo di cui ogni elemento del cilindro rota intorno all'asse z è dato da

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_\psi}{\partial l} + \frac{u_\psi}{l}\right)$$

e quindi gli elementi che sono sulla superficie laterale rotano di $\frac{1}{R}(u_\psi)_{l=R}$. Chiamando torsione del cilindro l'angolo ω di cui hanno rotato intorno all'asse z gli elementi che sono sul contorno della base $z=h$, avremo perciò

$$\omega = 2\frac{M}{\pi\mu R^4}h + \Sigma_i \frac{A_i}{k_i} J_1(k_i) \frac{\mathrm{Sen}\left(k_i \frac{h}{R}\right)}{\mathrm{Cos}\left(k_i \frac{h}{R}\right)} \tag{9}$$

che è una generalizzazione della formola di Coulomb. Otteniamo quest'ultima formola quando i valori dati per T_ψ sulla base $z=h$ sono semplicemente proporzionali ad l, essendo, in quest'ultimo caso le A_i identicamente nulle.

5. La deformazione del cilindro, in generale, non solo dipende dal momento M del sistema delle tensioni applicate ai punti della sua base libera, ma dipende anche dal modo con cui queste tensioni sono distribuite su questa base.

Supponiamo però ora che il raggio R sia così piccolo da potersi considerare come infinitesimo rispetto ad h. Per esaminare quello che accade in questa ipotesi dobbiamo distinguere tre casi: 1°) z è dell'ordine di grandezza di R; 2°) z e $h-z$ sono dell'ordine di grandezza di h; 3°) $h-z$ è dell'ordine di grandezza di R. Nel primo caso è permesso di sostituire la (8)

$$u_\psi = \frac{A}{\mu} lz + 2R\Sigma_i \frac{A_i}{\mu} J_1\left(k_i \frac{l}{R}\right) e^{-k_i\frac{h}{R}} \mathrm{Sen}\left(k_i \frac{z}{R}\right),$$

con l'altra mentre negli altri due casi si può sostituire con la formola

$$u_\psi = \frac{A}{\mu} lz + R\Sigma_i \frac{A_i}{k_i} J_1\left(k_i \frac{l}{R}\right) e^{-k_i\frac{h-z}{R}} \quad ;$$

e perciò, nei primi due casi, la parte principale di u_ψ è $\frac{A}{\mu}lz$, mentre nel terzo caso l'altra parte non è più trascurabile. Tutto ciò è conforme all'accennato principio di de Saint-Venant.

Nella stessa ipotesi precedente, la formola (9) diventa

$$\omega = 2\frac{M}{\pi\mu R^4}h + \Sigma_i \frac{A_i}{k_i} J_1(k_i)$$

da cui discende che, per l'esattezza della formola di Coulomb, non è sufficiente ammettere R infinitesimo, ma, se non si vogliono fare ipotesi speciali sulla distribuzione delle tensioni sulla base libera del cilindro, bisogna anche contare la torsione fino ad un punto sufficientemente distante dall'estremo.

6. Noi abbiamo supposto in questa Nota che il cilindro sia costituito di materiale isotropo. Effettivamente, però, i nostri calcoli restano validi anche se si suppone soltanto che l'asse z sia un asse di isotropia. Se, infatti, ci troviamo in questo caso e poniamo, in conseguenza, pel potenziale elastico

$$-\Pi = A(a+b)^2 + 2Cc(a+b) + Cc^2 + 2D(h^2 - ab) + 2E(f^2 + g^2)$$

dove $A, B, \ldots, E$ sono costanti ed $a, b, \ldots, h$ le componenti della deformazione, costruendo le equazioni dell'equilibrio elastico e ponendo poi in esse: $w = 0$, $a + b = 0$ conseguenze dell'ipotesi (2), si trova che u soddisfa all'equazione

$$D\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right) + E\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = 0$$

e che alla stessa equazione soddisfa anche v. Perciò la u_ψ, invece che alla (4), deve soddisfare ora all'equazione

$$\frac{\partial^2 u_\psi}{\partial l^2} + \frac{1}{l}\frac{\partial u_\psi}{\partial l} - \frac{u_\psi}{l^2} + \frac{E}{D}\frac{\partial^2 u_\psi}{\partial z^2} = 0.$$

Quindi, le A_i e le k_i avendo il significato di prima, la (8) sarà, semplicemente, sostituita dall'altra

$$u_\psi = 2\frac{M}{\pi E R^4} lz + R\sqrt{\frac{E}{D}}\,\Sigma_i \frac{A_i}{k_i} J_1\left(k_i \frac{l}{R}\right)\frac{\mathrm{Sen}\left(k_i \frac{z}{R}\sqrt{\frac{D}{E}}\right)}{\mathrm{Cos}\left(k_i \frac{h}{R}\sqrt{\frac{D}{E}}\right)}$$

e da una formola analoga sarà sostituita la (8').

Fisica Matematica. — *Sulla distribuzione della massa nell'interno dei pianeti.* Nota del Corrisp. G. Lauricella.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica fisica. — *Ricerche dilatometriche. Nuova forma di dilatometro per miscele di liquidi* (1). Nota I del Corrisp. Filippo Bottazzi e di G. Buglia.

I cambiamenti di stato delle sostanze proteiche durante i processi di soluzione e di precipitazione, di coagulazione enzimatica e termica, di scissione idrolitica ecc. sono stati, in questi ultimi anni, oggetto di numerose e profonde indagini, e i risultati finora ottenuti sono veramente soddisfacenti. Per mettere in evidenza e seguire analiticamente quei cambiamenti di stato chimico-fisico, i più svariati metodi sono stati utilizzati, che qui non accade di ricordare.

Un solo metodo non è stato finora, che noi si sappia, applicato allo studio di quei problemi: esso è il metodo dilatometrico. E pure è lecito supporre che variazioni di volume del sistema in esame occorrano quando in esso si svolge qualcuno dei processi dianzi ricordati, p. es. durante la coagulazione del plasma sanguigno e del latte, durante la digestione peptica o triptica delle proteine alimentari ecc.

Non appena noi ci siamo accinti all'indagine dilatometrica dei processi enumerati, ci siamo, però, subito accorti che bisognava innanzi a tutto escogitare una nuova forma di dilatometro, il quale permettesse che, a un dato momento, avvenisse la mescolanza di due liquidi (la soluzione o sospensione di proteina da una parte, e il reagente dall'altra), senza che occorresse di far subire alcuna manipolazione all'apparecchio, e dopo che i due liquidi avessero raggiunto la temperatura costante del termostato.

Descriviamo in questa prima Nota l'apparecchio da noi ideato a tale scopo. Nelle Note successive renderemo conto dei resultati finora ottenuti, che ci sembrano soddisfacenti.

Principio su cui è fondato l'apparecchio.

Il principio su cui è fondato l'apparecchio è assai semplice: due recipienti possono comunicare ampiamente fra loro, e quindi i liquidi in essi contenuti mescolarsi, quando avviene la fusione di un setto, che li separa, setto formato da una sostanza fusibile ad una data temperatura. Variando il grado di fusibilità del setto si può variare la temperatura alla quale si desidera che avvenga la mescolanza dei liquidi. Naturalmente i liquidi contenuti nei due recipienti non devono essere di tale natura o contenere sostanze capaci di sciogliere il setto che li separa.

(1) Ricerche fatte nell'Istituto di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

Descrizione dell'apparecchio.

L'apparecchio (fig. 1) si compone delle seguenti parti:

1) Una bolla di vetro, *a*, a forma di stomaco, che da un lato porta saldato un capillare *b*, e dall'altro presenta un'apertura, smerigliata sulla faccia interna, avente forma di collo di bottiglia (a^1).

2) Un tubo cilindrico *c* che, essendo smerigliato per un certo tratto della sua faccia esterna, si adatta perfettamente a guisa di tappo nell'apertura suddetta. L'estremità inferiore di questo tubo arriva nella bolla *a* e presenta un lieve restringimento (c^1) con orlo piano, arrotato.

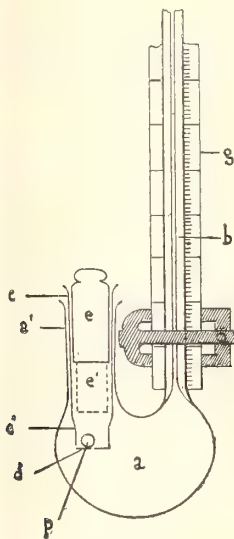



Fig. 1.

3) Un dischetto *d* di vetro, o di ebanite, di diametro eguale al diametro esterno dell'estremità inferiore del tubo *c*. Questo dischetto ha un piccolo forellino nel centro.

4) Un tappo *e* di vetro pieno, smerigliato, che chiude l'apertura superiore del tubo cilindrico *c*. Questo tappo può essere di varia lunghezza (e^1).

5) Una pallina di vetro *p* situata nell'interno del tubo *c*.

6) Una scala millimetrata *g* fissata dietro al capillare.

Modo di usare l'apparecchio.

Dopo avere lavato tutte le parti costituenti l'apparecchio con miscela di acido solforico e bicromato di potassio, con acqua comune, e ripetutamente con acqua distillata bollita, si riempie il tubo *c* e la bolla *a* coi liquidi di cui si vuol conoscere la variazione di volume quando si mescolano fra loro.

Riempimento del tubo c. — Al di sopra del dischetto (*d*) posto su di una lastra di vetro, si adatta l'apertura inferiore del tubo *c* in modo che questo abbandonato a sè rimanga verticale. Con un piccolo pennello intriso di paraffina fusa o di grasso fuso si passa

tutto attorno al dischetto così che questo, dopo che la paraffina o il grasso si è solidificato, rimanga aderente all'estremità inferiore del tubo *c*. Allora con una sottile spatola metallica si stacca il dischetto dalla lastra di vetro e si toglie il superfluo di paraffina o di grasso aderente all'estremità del tubo *c*. È utile poi con lo stesso pennellino rendere più salda, ove occorra, l'unione fatta e assicurarsi che fra il tubo e il dischetto non passa liquido. Tenendo quindi applicato il polpastrello di un dito al forellino del dischetto, si riempie il tubo di liquido, e vi si pone dentro la pallina di vetro. Si chiude l'apertura superiore del tubo *c* col tappo *e* lievissimamente ingrassato. La pressione che si esercita sul liquido, quando si introduce il tappo, farebbe forse staccare il dischetto se questo non presentasse il forellino, da cui esce una certa quantità di liquido.

Riempito così il tubo *c*, e dopo avere constatato che nell'interno non v'è rimasta la più piccola bolla d'aria, lo si capovolge, e con carta bibula si assorbe il poco liquido che rimane nelle vicinanze del forellino del dischetto; infine si chiude il forellino con una piccola goccia di paraffina fusa.

Riempimento della bolla a. — Occorre avere l'avvertenza di riempire la bolla *a* con liquido ad una temperatura di poco inferiore (4°-5° C.) a quella alla quale avviene la fusione della paraffina o del grasso di cui ci si è serviti per fissare il dischetto *d* al tubo *c*. Giacchè, trascurando questa precauzione, quando poi si porta l'apparecchio alla detta temperatura di fusione (vedi appresso), il liquido contenuto nella bolla *a*, che già s'era innalzato per un certo tratto nel capillare al momento dell'introduzione del tubo *c* nell'apertura a^1, continua ad innalzarsi e potrebbe raggiungere l'estremo superiore del capillare. La qual cosa renderebbe impossibile l'osservazione se la mescolanza dei due liquidi desse luogo ad un aumento di volume considerevole.

Introdotto il tubo *c* nell'apertura (a^1) della bolla *a*, dopo aver leggermente ingrassato le parti smerigliate, si asciuga all'esterno l'apparecchio, e con paraffina o con altra sostanza fusibile a temperatura molto elevata si ricopre a guisa di cappuccio il tappo *e*, l'orlo sporgente del tubo *c* e l'estremità superiore dell'apertura a^1. Questo cappuccio serve a fissare ancora meglio il tappo *e* e il tubo *c*.

Così preparato l'apparecchio lo si immerge in un termostato ad acqua assai profondo sino quasi all'estremità superiore del capillare.

La temperatura del termostato deve essere costante e regolata in modo che la paraffina o il grasso col quale si è fissato il dischetto *d* al tubo *c* fonda lentamente (circa in 30′). Così si ha la certezza che il liquido contenuto nel dilatometro ha raggiunto la temperatura del termostato prima che avvenga il distacco del dischetto. Della qual cosa del resto possiamo assicurarci osservando se la colonna liquida rimane ad un livello stazionario nel capillare. Alcune volte, quando la paraffina o il grasso si è fuso, il peso della pallina di vetro è sufficiente a far staccare il dischetto, e a permettere la mescolanza del liquido contenuto nel tubo *c* col liquido contenuto nella bolla *a*. Ma più apesso è necessario facilitare il distacco, afferrando l'estremità superiore del capillare e imprimendo all'apparecchio, senza toglierlo dal termostato, alcuni rapidi e brevi movimenti dall'alto al basso.

Avvenuto il distacco del dischetto, a varî intervalli di tempo si agita di nuovo l'apparecchio e si osserva l'altezza a cui giunge la colonna liquida nel capillare. L'osservazione deve continuare sino a che si è certi che l'altezza rimane costante.

Precauzioni necessarie per evitare alcune cause di errore.

Come per gli altri dilatometri, è assolutamente necessario evitare la presenza o la formazione di bollicine gassose nell'interno dell'apparecchio. Per raggiungere questo scopo, oltre che lavare, come si disse, l'apparecchio con acido solforico ed acqua bollita, con-

viene far bollire i liquidi che vi si mettono dentro, oppure usare, se si tratta di soluzioni acquose, acqua in antecedenza bollita. In alcuni casi però questo non essendo possibile (come ad esempio nel caso dei liquidi dell'organismo, siero del sangue ecc.), si ricorre a quest'altro mezzo: si lasciano i liquidi per un tempo sufficientemente lungo ad una temperatura eguale o un poco superiore alla temperatura del termostato, cioè a quella temperatura alla quale si vuol fare avvenire la mescolanza dei due liquidi.

Del resto, indipendentemente dal fatto che così si può evitare la formazione di bollicine gassose, conviene riscaldare in antecedenza i liquidi e porli nell'apparecchio (tanto nel tubo *c*, quanto nella bolla *a*) ad una temperatura non molto inferiore a quella alla quale avverrà la mescolanza, non soltanto perchè in questo modo, come già si disse, si potrà utilizzare per l'osservazione dilatometrica tutta o quasi tutta la lunghezza del capillare, ma anche affinchè il liquido che si pone nel tubo *c* non subisca un aumento di volume molto grande, per cui avverrebbe il distacco del dischetto prima della fusione della paraffina o del grasso, e quindi prima che i liquidi avessero raggiunto la temperatura del termostato. Si noti che, data la distensibilità dell'anello di paraffina in prossimità del punto di fusione di essa, la dilatazione del liquido contenuto nel tubo *c* non può essere notevolmente impedita.

Una modificazione dell'apparecchio sopra descritto.

L'esperienza acquistata durante le ricerche finora eseguite, di cui renderemo conto nelle successive Note, ci ha consigliato una semplificazione dell'apparecchio già descritto.

Fig. 2. — *t*, tappo vuoto; *r*, recipiente cilindrico, *u*, uncini di vetro.

Infatti, come si vede nella fig. 2, il dilatometro può essere costituito di due sole parti: un tappo vuoto *t*, al quale è saldato il capillare, e un recipiente cilindrico *r*.

Il tappo vuoto (*t*) sostituisce il tubo *c* dell'altro apparecchio; il recipiente cilindrico (*r*) sostituisce la bolla *a*.

I vantaggi che presenta questa nuova forma dell'apparecchio sono i seguenti:

1) Una sola smerigliatura.

2) Più facilmente si possono mescolare liquidi a volumi eguali, oppure a volumi molto differenti. Infatti ci possiamo servire dell'apparecchio in modo da riempire tanto il recipiente *r* come il tappo *t* con lo stesso liquido (in questo caso la fissazione del dischetto (*d*) diventa inutile e sarà sufficiente servirci di un vetrino copri oggetti che al momento della introduzione del tappo nel recipiente si staccherà spontaneamente), e porre nell'interno del recipiente *r* un picclo tubicino ripieno di altro liquido e otturato alle due estremità con un sottile cappuccetto di paraffina, o con un piccolo tappo di grasso, a seconda della temperatura alla quale si vuole avvenga la mescolanza.

3) La forma cilindrica dell'apparecchio permette di ottenere una mescolanza dei due liquidi più rapida e uniforme: giacchè se si mette nell'interno della pallina *p* un pezzetto di ferro si può facilmente, con un'elettrocalamita, imprimere ad essa dall'esterno movimenti di abbassamento e innalzamento. La qual cosa è utile quando i due liquidi diffondono lentamente.

Coll'uso dell'elettrocalamita si potrà anche determinare il distacco del dischetto e quindi la mescolanza dei due liquidi al momento voluto.

Del resto, il principio rimanendo lo stesso, si può dare all'apparecchio forme diverse. E noi stiamo, infatti, costruendone un altro che certamente sarà migliore dei due qui descritti.

Chimica fisica. — *Ricerche dilatometriche. Primi resultati riguardanti soluzioni non colloidali* [1]. Nota II del Corrispondente F. Bottazzi e G. Buglia.

Abbiamo innanzi tutto determinato la capacità delle varie parti componenti il nostro apparecchio [2].

La capacità del tubo *c* può essere diminuita a volontà introducendo in esso invece del tappo *e* più corto, tappi di forma eguale ma di lunghezza variabile, nel qual modo lo spazio che rimane fra l'estremità inferiore del tappo e il disco che chiude inferiormente il tubo *c* può essere ridotto a un volume minore di un cm^3.

Anche la capacità della bolla *a* può essere ridotta, per es. introducendovi palline di vetro.

Capacità delle varie parti del nostro dilatometro.

1) Mercurio contenuto nel tubo *c* (chiuso superiormente col tappo *e*, inferiormente col dischetto *d* e colla pallina di vetro *p* nell'interno): gr. 14,5999 alla temperatura di 23°,5 C.

[1] Ricerche eseguite nell'Istituto di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

[2] Vedi questi *Rendiconti*, pag. 628.

Quindi la capacità del tubo c alla temperatura di 23°,5 C. era: 14,5999 × 0.073867 (volume di 1 gr. di mercurio alla temperatura di 23°,5 C.) = *1,07845* cm³.

2) Mercurio contenuto nella bolla a (dopo aver situato il tubo c nell'apertura a'): gr. 292,7506 alla temperatura di 23°,5 C.

Quindi la capacità della bolla a alla temperatura di 23°,5 C. era: 292.7506 × 0,073867 = *21,6246* cm³.

(3) Mercurio contenuto in cm. 41,2 del capillare alla temperatura di 23°,5 C: gr. 1,7305.

Quindi la capacità di cm. 41,2 del capillare alla temperatura di 23°,5 C. era: 1,7305 ×0,073867 = 0,127827 cm³. E la capacità di 1 cm. del capillare era:

$$\frac{0,127827}{41,2} = 0,0031026 \text{ cm}^3.$$

La lunghezza del capillare era di 70 cm.

Le determinazioni seguenti furono fatte coll'apperecchio descritto, alla temperatura di 38°,8-39° C.

Per fissare il dischetto d all'apertura inferiore del tubo c usammo paraffina del commercio fusibile a 38° C circa.

Dopo aver constatato con ripetute determinazioni, nelle quali abbiamo riempito di acqua tanto il tubo c quanto la bolla a, che non si dànno apprezzabili variazioni del volume totale del liquido quando avviene la mescolanza dell'acqua contenuta nei due recipienti, e dopo avere stabilito che le oscillazioni di temperatura del termostato di 0°,1 C davano una variazione massima dell'altezza del liquido nel capillare di cm. 0,15, abbiamo determinato innanzi tutto le variazioni volumetriche che si osservano quando si mescolano soluzioni più o meno concentrate di elettroliti con acqua.

I. Il tubo c è riempito con una soluzione di Na Cl al 30 % (circa). La bolla a è riempita con acqua.

Ore.	Temperatura.	Variazioni del volume in cm. del capillare (1).	*Osservazioni.*
10.40′			Immersione dell'apparecchio nel termostato.
45	38°,8C.	+ 0,35	
50		+ 0,05	
55	»	0,00	
11.00		0,00	
10	»	0,00	
28			Si agita; cade la pallina.
29		— 6,25	
31	»	— 6,20	
37		— 6,20	
47		— 6,20	Si agita.
12.43		— 6,35	Si agita.
13.10		— 6,35	
40	»	— 6,30	
15.00		— 6,30	
30		— 6,30	Si agita.
16.15	»	— 6,30	

(1) Lo zero corrisponde all'altezza della colonna liquida nel capillare allorchè i liquidi contenuti nel dilatometro si sono messi in equilibrio di temperatura col termostato.
Le cifre precedute dal segno negativo (—) corrispondono alla diminuzione di volume, quelle precedute dal segno positivo (+) corrispondono all'aumento di volume del liquido contenuto nel dilatometro.

In questa determinazione si è osservato un abbassamento del liquido nel capillare di 63 mm, ossia una diminuzione del volume totale di 0,01954 cm^3.

II. Il tubo *c* è riempito con una soluzione di Na Cl 5, 5% (circa). La bolla *a* è riempita con acqua.

Ore.	Temperatura.	Variazioni del volume in cm. del capillare.	*Osservazioni.*
18. 3′			Immersione dell'apparecchio nel termostato.
10	38°,9C.	+ 0,25	
16		+ 0,10	
25	»	0,00	
33		0,00	
37			Si agita; cade la pallina.
42		— 0,45	Si agita.
50	»	— 0,55	
19.00		— 0,60	Si agita.
10		— 0,60	
9.45	»	— 0,55	
10.10		— 0,55	

In questa determinazione si è osservato una diminuzione del volume totale di 0,00171 cm^3.

III. Il tubo *c* è riempito con una soluzione di Na OH 1,97 n. La bolla *a* è riempita con acqua.

Ore.	Temperatura.	Variazioni del volume in cm. del capillare.	*Osservazioni.*
13 45′	38°,8C.	+ 0,10	Immersione dell'apparecchio nel termostato.
20	38°,9	0,00	Si agita; cade la pallina.
25		— 2,15	
30	38°,8	— 2,40	Si agita.
38		— 2,45	
15.19		— 2,50	
16.00		— 2,55	
40		— 2,55	
17.00		— 2,50	
15		— 2,50	

In questa determinazione si è osservato una diminuzione del volume totale di 0,00775 cm^3.

IV. Il tubo *c* è riempito con una soluzione di H_2SO_4 1 n. La bolla è riempita con acqua.

Ore.	Temperatura.	Variazioni del volume in cm. del capillare.	*Osservazioni.*
15.20′			Immersione dell'apparecchio nel termostato.
26	38°,8C.	+ 0,30	
29		+ 0,05	
35		0,00	
45		0,00	
55		0,00	
57			Si agita; cade la pallina.
58		— 0,70	
16.00		— 1,05	Si agita.
8		— 1,10	
40		— 1,05	Si agita.
17.00	38°,82	— 1,00	
15	38°,8	— 1,05	
30		— 1,05	

In questa determinazione si è osservato una diminuzione del volume totale di 0,00326 cm³.

V. Il tubo *c* è riempito con una soluzione di HCl 1 n. La bolla *a* è riempita con acqua.

Ore.	Temperatura.	Variazioni del volume in cm. del capillare.	*Osservazioni.*
10.40′			Immersione dell'apparecchio nel termostato.
46	38°,85C.	+ 0,43	
11.00		+ 0,02	
10		0,00	
16		0,00	
25		0,00	Si agita; cade la pallina.
27		— 0,18	
45		— 0,19	
12.40	38°,88	— 0,33	Si agita.
14. 8	38°,82	— 0,23	Si agita.
40	38°,85	— 0,43	
55	38°,88	— 0,19	Si agita.
15.10	38°,85	— 0,33	
16.00		— 0,33	

In questa determinazione si è osservato una diminuzione del volume totale di 0,00102 cm³.

Ciascuno degli esperimenti sopra riferiti fu ripetuto più volte, e i resultati furono sempre gli stessi.

Come si vede, l'apparecchio è molto sensibile, e i resultati sono soddisfacenti.

Ciò non ostante abbiamo voluto confrontare le variazioni di volume direttamente osservate con quelle teoriche calcolate in base ai valori del peso specifico dei due liquidi prima che si mescolino e del miscuglio di essi.

VI. Il tubo *c* è riempito con una soluzione di NaCl avente il peso specifico di 1,14909, corretto a 4° C. e al vuoto. La bolla *a* è riempita con acqua.

Ore.	Temperatura.	Variazioni del volume in cm. del capillare.	*Osservazioni.*
16. 6′			Immersione dell'apparecchio nel termostato.
20	38°,85C.	+ 0,08	
37		— 0,02	
41	38°,83	+ 0,03	
50		+ 0,03	
17. 8		0,00	Si agita; cade la pallina.
9		— 4,28	Si agita.
30		— 4,28	
45	38°,88	— 4,13	Si agita.
18.00		— 4,13	
7	38°,85	— 4,23	
10	38°,83	— 4,28	

In questa determinazione si è osservato una diminuzione del volume totale di 0,01327 cm³. (abbassamento della colonna liquida nel capillare di mm. 42,8). La determinazione di peso specifico della miscela della soluzione di Na Cl e dell'acqua poste nell'apparecchio, dette il valore di 1,0008 corretto a 4° C. e al vuoto.

VII. È ripetuto l'esperimento con gli stessi liquidi e nelle stesse condizioni.

Ore.	Temperatura.	Variazioni del volume in cm. del capillare.	*Osservazioni.*
12. 2′		+ 0,10	Immersione dell'apparecchio nel termostato.
10	38°,85	0,00	
17		+ 0,05	
20		0,00	Si agita; cade la pallina.
13. 8		— 4,65	
10		— 4,45	Si agita.
40		— 4,25	
14.20		— 4,25	
45		— 4,25	
15. 5		— 4,25	
40		— 4,25	
16		— 4,25	
17		— 4,25	

In questa determinazione si è osservato una diminuzione del volume totale di 0,01318 cm³ (abbassamento della colonna liquida nel capillare di mm. 42,5).

Essendo il peso specifico della soluzione di $NaCl$ posta nel tubo *c* 1,14909, ed essendo la capacità del tubo *c* (misurata col mercurio alla temperatura di 23°,5C.) di 1,07845 cm^3, il volume della soluzione di $NaCl$ (V_{NaCl}) contenuta nel tubo *c* alla temperatura di 38°,5 C diventa, calcolando la dilatazione di una tale soluzione di $NaCl$ secondo le tabelle del Landolt (1):

cm^3 1,08157 $= V_{NaCl}$, ossia il peso della soluzione (P_{NaCl}) sarà eguale a 1,14909 × 1,08157 = gr. 1,24282 $= P_{NaCl}$.

Inoltre essendo la capacità della bolla *a* (misurata col mercurio alla temperatura di 23°,5C) di cm^3 21,6246, il volume dell'acqua (V_{H_2O}) contenuta nella bolla *a* alla temperatura di 38°,5C diventa (secondo le tabelle del Landolt (2):

cm^3 21,6515 $= V_{H_2O}$; ossia il peso dell'acqua (P_{H_2O}) sarà eguale a 21,6515 × 0,9928 (peso di 1 cm^3 di H_2O a 38°,5C) = gr. 21,4955 $= P_{H_2O}$.

Infine, essendo il peso specifico della miscela (p) della soluzione di $NaCl$ contenuta nel tubo *c* e dell'acqua contenuta nella bolla *a* 1,0008, avremo:

$$P_{NaCl} + P_{H_2O} = (V_{NaCl} + V_{H_2O} + x)\, p ,$$

in cui x è la variazione di volume. Ossia:

$$1{,}2428 + 21{,}4955 = (1{,}08157 + 21{,}6515 + x)\; 1{,}0008 ,$$

ossia:

$$\frac{22{,}7383}{1{,}0008} = 22{,}7331 + x ,$$

da cui:

$$x = \frac{22{,}7383}{1{,}0008} - 22{,}7331 = -\mathbf{0{,}0130}\ \text{cm}^3 .$$

Calcolando la diminuzione di volume in cm. di capillare, si ottiene:

$$-0{,}0130\ \text{cm}^3 = -\frac{0{,}0130}{0{,}0031026}\text{cm.} = -\mathbf{4{,}18}\ \text{cm.}$$

Dal calcolo riportato risulterebbe, dunque, che mescolando, alla temperatura di 38°,5C., gr. 1,2428 di una soluzione di $NaCl$ avente il peso specifico di 1,14909 con gr. 21,4955 di H_2O, si ha un abbassamento della colonna liquida nel capillare di mm 4,18, ossia una diminuzione del volume totale del liquido di 0,0130 cm^3; i valori sperimentalmente trovati invece sono rispettivamente cm. 4,26, e cm^3 0,0132.

(1) Landolt-Börnstein, *Physikalisch-Chemische Tabellen.* Berlin, 1905, pag. 347 (valore ottenuto per doppia interpolazione).

(2) Loc. cit., pag. 39 (valore ottenuto per interpolazione).

La differenza fra il valore teorico e il resultato sperimentale, per verità assai piccola, è verosimilmente da riferirsi sia all'errore di lettura (massimo di 0,5 mm), sia anche alle piccole oscillazioni di temperatnra del termostato, per le quali l'apparecchio è sensibilissimo. S'aggiunga poi che detto valore teorico è fondato sopra determinazioni di peso specifico che, sebbene noi si sia cercato di fare colla maggiore accuratezza, indubbiamente presentano un errore piccolo in se stesso, ma che può avere influenza sul calcolo.

Meccanica. — *Il problema dei due corpi nell'ipotesi di masse variabili.* Nota dell'ing. GIUSEPPE ARMELLINI, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

Matematia. — *Applicazione dell'algebra delle funzioni permutabili al calcolo delle funzioni associate.* Nota di C. EVANS, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Meccanica. — *Sopra il regime permanente nei canali a rapido corso.* Nota di U. CISOTTI, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

1. Si abbia un canale, in regime permanente, a sponde verticali e fondo inclinato di un angolo α sull'orizzonte. Il moto del liquido — fluido perfetto, incomprimibile, omogeneo, pesante, la cui densità costante conviene assumere eguale a 1 — ha luogo per piani verticali paralleli alle sponde, i caratteri del movimento essendo i medesimi sopra una stessa perpendicolare alle sponde. Si è così condotti ad un moto piano permanente.

Si prenda in esame la porzione di canale compresa tra due sezioni trasversali, comunque assegnate.

Assunto il piano del moto come piano $z = 0$ di un sistema di riferimento cartesiano ortogonale, il campo che si considera è in questo piano circoscritto oltre che dal fondo rettilineo ϖ e dal *pelo libero* λ' anche, a monte e a valle, dalle tracce delle sezioni trasversali suaccennate [1].

[1] Nulla impedirebbe dal punto di vista *teorico* di estendere le nostre considerazioni anche al tratto di canale che, partendo dalla assegnata sezione trasversale a monte si protende indefinitamente a valle. La limitazione al tratto finito di canale è però imposta da considerazioni di indole pratica. Si constata in effetto, nei casi concreti, che il

Sieno: q la portata del canale; h e h_1 le misure della profondità del canale nelle due sezioni assegnate, la prima a monte, a valle l'altra; l la distanza delle sezioni stesse; c e c_1 le rispettive velocità medie.

Dato il regime permanente si ha $ch = c_1 h_1 = q$.

Si assuma nel piano del moto una coppia di assi x, y, coll'asse x coincidente col fondo ϖ e diretto nel senso della corrente e l'asse y coincidente colla sezione a monte e diretto verso il pelo libero λ'.

Il moto del liquido sia infine *irrotazionale*.

2. Per ciò e per l'incomprimibilità del liquido esistono: un *potenziale di velocità* $\varphi(x, y)$ e una *funzione di corrente* $\psi(x, y)$, regolari nel campo del moto e definite dalle equazioni

$$(1) \qquad d\varphi = u\,dx + v\,dy \quad , \quad d\psi = -v\,dx + u\,dy,$$

colle determinazioni $\varphi = \psi = 0$ per $x = y = 0$, avendosi indicato con u e v le componenti della velocità nel punto generico (x, y).

Sopra λ' e sopra ϖ, trattandosi di linee di flusso, la ψ deve avere notoriamente valori costanti diversi, e la loro differenza deve uguagliare la portata q della corrente.

Pertanto, notando che nell'origine è $\psi = 0$, avremo

$$(2) \qquad \psi = 0 \text{ sopra } \varpi \quad , \quad \psi = q \text{ sopra } \lambda'.$$

Sia p la pressione specifica, g l'accelerazione della gravità, $V = |\sqrt{u + v}|$ il valore assoluto della velocità.

Le equazioni idrodinamiche di Eulero si compendiano, nel nostro caso, nella relazione seguente

$$\tfrac{1}{2} V^2 - g(x \operatorname{sen} \alpha - y \cos \alpha) + p = \text{costante}.$$

Sul pelo libero λ', la pressione p è da ritenersi costante; sarà perciò

$$(3) \qquad V^2 - 2g(x \operatorname{sen} \alpha - y \cos \alpha) = \text{costante, sopra } \lambda'.$$

3. Posto

$$(4) \qquad \begin{cases} x + iy = z, \\ \varphi + i\psi = F(z), \\ u - iv = \dfrac{dF}{dz} = f(x + iy); \end{cases}$$

---

moto della corrente non segue indefinitamente le leggi della continuità: ma che da una certa sezione trasversale in poi le particelle cominciano a staccarsi dalla massa liquida, e dànno principio ad un complesso fenomeno discontinuo.

Da ciò segue la convenienza di non spingersi oltre questa certa sezione.

F e f riescono notoriamente funzioni della variabile complessa $x+iy$; ciò che del resto è immediata conseguenza di (1).

Per avere una prima soluzione approssimata giova ora sfruttare il metodo escogitato da lord Rayleigh nel problema dell'*onda solitaria* [1].

Paragonando, *qualitativamente*, il moto di una particella liquida sul fondo del canale al movimento di un grave libero discendente sullo stesso piano e che parte dalla origine delle coordinate colla velocità c, e ammettendo — ciò che si accorda colla intuizione fisica e colle constatazioni di fatto — che la profondità del canale tenda a diminuire da monte a valle, si può ritenere che nello sviluppo

$$f(x+iy)=f(x)+iy\,f'(x)+\mathrm{R}\,, \tag{5}$$

è

$$|\mathrm{R}|<\left(\frac{2gh}{c^2}\right)^2 \text{ nonchè } y^2\,\left|\overline{f'(x)}^2\right|<\left(\frac{2gh}{c^2}\right)^2 .$$

Sarà pertanto trascurabile l'ultimo termine dello sviluppo precedente se $\frac{2gh}{c^2}$ è *una quantità di primo ordine* (di cui cioè si possono ritenere nulle le potenze superiori alla prima), cioè *se la velocità media della sezione a monte è abbastanza rilevante rispetto alla velocità di caduta libera di un grave da un'altezza pari alla profondità del canale nella stessa sezione.*

Quando questa condizione è soddisfatta si dirà che nella sezione considerata il canale è a *rapido corso* [2].

4. Poichè in (5), colla voluta approssimazione, si può ritenere $\mathrm{R}=0$, da (4) si ricava, tenendo presente che per $x=y=0$ dev'essere $\varphi=\psi=0$,

$$\begin{cases} \varphi=\mathrm{F}(x)\;, & \psi=\;\;\,yf(x)\,;\\ u=f(x)\;, & v=-yf'(x)\,; \end{cases} \tag{6}$$

dove $\mathrm{F}(0)=0$.

La seconda di (2) e la (3) diventano, colla cennata approssimazione,

$$\left.\begin{cases} yf(x)=q\,,\\ \overline{f(x)}^2-2g(x \operatorname{sen}\alpha-y\cos\alpha)=\text{costante} \end{cases}\right\} \text{ sopra } \lambda'. \tag{7}$$

[1] Scientific Papers, vol. I, pag. 256; ovvero Phil. Mag. I, pp. 257-279, 1876. Il problema stesso era già stato trattato poco prima dal Boussinesq: *Théorie de l'intumescence liquide appelée onde solitaire ou de translation, se propageant dans un canal rectangulaire* [Comptes Rendus, t. 72 (1° sem. 1871), pp. 755-759].

[2] Ne viene come conseguenza — poichè la velocità media va aumentando da monte a valle — che se il canale è a *rapido corso* in una determinata sezione, lo è pure nelle seguenti.

Eliminando la $f(x)$, si ricava la *equazione del pelo libero*

$$(8) \qquad y^2(y \cos \alpha - x \operatorname{sen} \alpha + \text{costante}) + \frac{q^2}{2g} = 0,$$

alla quale deve aggiungersi l'ovvia condizione $y \geq 0$.

Come si vede, si tratta di una cubica. La costante del secondo membro va valutata in modo che per $x = 0$ sia $y = h$. In tal guisa la cubica è completamente definita.

Da (7) e (6) si deduce che la componente u della velocità, secondo il fondo del canale, è la stessa per tutti i punti di una medesima sezione trasversale (¹), ed ha per valore assoluto $\frac{q}{y}$, y essendo la profondità del canale nella sezione che si considera: la componente u non è altro che la velocità media nella sezione stessa.

5. Se si pone successivamente nella (8): una prima volta $x = 0$, $y = h$; una seconda volta $x = l$, $y = h_1$, indi si sottraggono le due relazioni ottenute dopo di averle moltiplicate rispettivamente per h_1^2 e h^2; e si ha presente che $ch = c_1 h_1 = q$, si ottiene la seguente notevole relazione:

$$(9) \qquad l \operatorname{sen} \alpha + q\left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_1}\right) \cos \alpha + \frac{c^2 - c_1^2}{2g} = 0,$$

tra elementi sperimentali.

Nei casi pratici (*canali industriali*) si può, con grande approssimazione, trascurare le potenze di α superiori alla prima (²), e sostituire alla (9) la seguente:

$$(9') \qquad l\alpha = q\left(\frac{1}{c_1} - \frac{1}{c}\right) + \frac{1}{2g}(c_1^2 - c^2).$$

6. *Fondo orizzontale.* — In tal caso $\alpha = 0$, e l'equazione (8) dà $y =$ costante, ossia (poichè per $x = 0$ è $y = h$) $y = h$.

Il pelo libero è disposto secondo una retta orizzontale. In particolare da $ch = c_1 h_1$, essendo $h_1 = h$, si ricava $c_1 = c$, si ha cioè il regime *uniforme*, com'era evidente *a priori*.

7. *Getto liquido verticale.* — Per $\alpha = \frac{\pi}{2}$ il fondo del canale è verticale e il senso della corrente è discendente.

(¹) Cfr. Boussinesq, loc. cit.

(²) Infatti i massimi valori di sen α non superano mai, praticamente, il 4 ‰. Devo questa ed altre indicazioni pratiche a cortesi comunicazioni del chmo prof. Turazza, cui porgo vivi ringraziamenti.

Si immagini di operare la riflessione del campo del moto rispetto all'asse x (fondo del canale). Si ottiene una vena liquida limitata tra le linee libere λ' e λ'' (immagine riflessa di λ'). Reciprocamente se una vena verticale discendente ha andamento simmetrico rispetto all'asse x, ciò significa che in punti simmetrici rispetto a quest'asse le velocità devono essere simmetriche: in particolare sopra i punti dell'asse x le velocità devono essere situate sopra l'*asse stesso*, il quale pertanto *si comporta come una parete rigida*.

Ne consegue che le nostre conclusioni sono applicabili anche ai getti liquidi verticali.

Le equazioni delle linee libere λ' e λ'' si hanno da (8) ponendovi $\alpha = \frac{\pi}{2}$. Si ottiene

$$y^2(-x + \text{costante}) + \frac{q^2}{2g} = 0,$$

la quale per $y \geq 0$ definisce la λ', e per $y \leq 0$ la λ''. Come era da attendersi, le due curve sono simmetriche rispetto all'asse x.

Da (9) si ha invece

$$c_1^2 - c^2 = 2gl.$$

Questa dice che *le velocità medie delle varie sezioni trasversali seguono la legge della velocità di caduta dei gravi.*

Matematica. — *Su le funzioni ordinatrici delle funzioni reali di una o più variabili reali.* Nota di FILIPPO SIBIRANI, presentata dal Socio SOMIGLIANA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Astronomia — *Orbita di (674) Rachele corretta in base alle osservazioni delle tre prime opposizioni.* Nota di E. BIANCHI, presentata dal Socio E. MILLOSEVICH.

In una precedente Nota [1] ho concluso, dalle osservazioni di 1ª, 2ª e 3ª opposizione, tre corrispondenti luoghi normali *perturbati* del pianeta. Nella presente riassumo i risultati dei calcoli fatti per correggere gli elementi che erano stati dedotti dalle osservazioni di 1ª opposizione.

La correzione è stata fatta col metodo della variazione delle distanze geocentriche; metodo che, come è noto, implica la conoscenza di luoghi nor-

[1] Rendiconti Accad. Lincei, vol. XX, fasc. 10°, pag. 547.

mali *imperturbati*, di luoghi cioè che corrisponderebbero alle posizioni dell'astro qualora non esistessero i pianeti perturbanti.

Luoghi normali imperturbati. — Se cogli elementi originali del sistema (A), riportato nella precedente Nota, si calcolano, senza tener conto delle perturbazioni, i luoghi del pianeta in corrispondenza alle date stesse dei luoghi perturbati, si ottiene:

1909 gennaio 4,5	Berlino:	$\alpha = 24°11'49''.8$	$\delta = + 6°35'40''.5$		
1910 marzo 3,5	»	$= 176\ 16\ 4\ .9$	$= + 24\ 21\ 7\ .3$	(α)	
1911 giugno 26,5	»	$= 238\ 43\ 25.\ 0$	$= - 24\ 21\ 37\ .1$		

$$\log \Delta = 0.330918\ ;\ 0.224010\ ;\ 0.397615.$$

Tali luoghi, in errore rispetto ai normali per le imperfezioni degli elementi da cui derivano, si tramutano in normali, sempre imperturbati, qualora si applichino ad essi rispettivamente le correzioni $\Delta\alpha$, $\Delta\delta$ che, per le tre opposizioni, furono riportate nell'accennata Nota. Ottiensi così:

Luoghi normali imperturbati.

1909 gennaio 4,5 B.	$\alpha = 24°11'49''.6$	$\delta = + 6°35'39''.5$	I)	
1910 marzo 3,5 B.	$= 176\ 18\ 28\ .9$	$= + 24\ 19\ 59\ .7$	II)	1910.0
1911 giugno 26.5 B.	$= 238\ 49\ 1\ .8$	$= - 24\ 24\ 7\ .6$	III)	

I luoghi (α), data la loro importanza fondamentale nel problema della correzione, furono calcolati per doppia via, usando cioè una volta le costanti di Gauss e calcolando direttamente con esse le coordinate geocentriche equatoriali, l'altra invece passando a queste attraverso le geocentriche eclittiche λ e β.

Le tre orbite ipotetiche — Il calcolo delle tre orbite ipotetiche, riferite all'equatore, che, come è noto, servono precisamente alla deduzione delle correzioni vere da applicarsi alle distanze geocentriche estreme, fu fatto assumendo come posizioni geocentriche fondamentali i due luoghi imperturbati (I) e (III) e facendo rispetto alle due corrispondenti distanze le tre ipotesi:

	1ª	2ª	3ª
$\log \Delta_1 =$	0.330918	0.330618	0.330918
$\log \Delta_3 =$	0.397615	0 397615	0.396615

a distanze immutate cioè, colla prima diminuita di 300 unità della sesta decimale, e infine colla terza diminuita di 1000.

La *prima* distanza Δ_1, ch'ebbe una correzione ipotetica nella ipotesi 2ª, fu toccata di un numerò d'unità considerevolmente inferiore a quello di cui

fu toccata la terza distanza Δ_3 nell'ipotesi 3ª, appunto perchè essa prima distanza Δ_1, corrispondendo generalmente ad una data compresa nell'intervallo che servì di base al calcolo dell'orbita da correggere, deve la sua incertezza alla sola incertezza degli elementi orbitali, mentre invece la terza Δ_3 la deve agli errori degli elementi con effetto accumulato nella longitudine media, nel tempo decorso fra l'osculazione 1ª e quella che le corrisponde.

Le tre orbite concluse furono:

Epoca: 1909 gennaio 4,5 B.; Equatore: 1910,0

M =	324° 34′ 12″.3 ;	324° 40′ 12″.2 ;	324° 33′ 13″.9
ω' =	78 23 16.1	78 15 43.5	78 17 31.5
Ω' =	22 0 12.3	22 0 44.9	21 59 33.1
i' =	32 30 0.4	32 30 13.9	32 29 20.0
φ =	10 57 16.6	10 57 20.6	10 52 44.7
μ =	708.5567	708.7999	709.6195
$\log a$ =	0,466421	0,466322	0,465987

A questi tre sistemi corrispondono rispettivamente le:

Coordinate eliocentriche equatoriali.

1°)
$$\begin{cases} x = [9.991006] \,.r.\, \sin(v + 187^\circ 12' 26''.8) \\ y = [9.938059] \,.r.\, \quad (v + 103\ 59\ 18.5) \\ z = [9.730218] \,.r.\, \quad (v + 78\ 23\ 16.1) \end{cases}$$

2°)
$$\begin{cases} x = [9.991008] \,.r.\, \sin(v + 187\ 5\ 20.2) \\ y = [9.938055] \,.r.\, \quad (v + 103\ 52\ 25.4) \\ z = [9.730263] \,.r.\, \quad (v + 78\ 15\ 43.5) \end{cases}$$

3°)
$$\begin{cases} x = [9.991032] \,.r.\, \sin(v + 187\ 6\ 15.6) \\ y = [9.938094] \,.r.\, \quad (v + 103\ 52\ 39.5) \\ z = [9.730084] \,.r.\, \quad (v + 78\ 17\ 31.5) \end{cases}$$

Assicurata l'esattezza del calcolo delle tre orbite rappresentando con esse i due luoghi di base (I) e (III), si passò alla rappresentazione, colle tre orbite stesse del luogo normale imperturbato (II) ottenendo rispettivamente:

1910 marzo 3,5 Berlino

1910.0

$$\alpha_0 = 176^\circ 21' 54''.9 \qquad \delta_0 = +24^\circ 18' 36''.8$$
$$\alpha_1 = 176\ 25\ 48\ .5 \qquad \delta_1 = +24\ 17\ 5\ .6$$
$$\alpha_2 = 176\ 10\ 41\ .7 \qquad \delta_2 = +24\ 23\ 11\ .8$$

Paragonando il primo luogo calcolato (α_0, δ_0) col luogo normale (α, δ) im-

perturbato (II) e con gli altri due luoghi calcolati (α_1, δ_1) (α_2, δ_2) si hanno le differenze:

$$\alpha - \alpha_0 = -\ 3'26''.0 \qquad \delta - \delta_0 = +\ 1'22''.9$$
$$\alpha_1 - \alpha_0 = +\ 3\ 53\ .6 \qquad \delta_1 - \delta_0 = -\ 1\ 31\ .2$$
$$\alpha_2 - \alpha_0 = -\ 11\ 13\ .2 \qquad \delta_2 - \delta_0 = +\ 4\ 35\ .0$$

Gli scarti $\alpha - \alpha_0$, $\delta - \delta_0$ costituiscono precisamente i termini noti delle equazioni risolutive del problema, gli altri scarti ne rappresentano i coefficienti. incognite essendo i fattori x, y pei quali occorre moltiplicare rispettivamente le correzioni ipotetiche fatte subire alle due distanze (-300, -1000) per avere le correzioni vere.

Quando si pensi che i due scarti $\alpha_1 - \alpha_0$ e $\delta_1 - \delta_0$ dipendono da una variazione di sole 300 unità nel logaritmo della prima distanza Δ_1 e gli scarti $\alpha_2 - \alpha_0$ e $\delta_2 - \delta_0$ da una di 1000 unità in Δ_3, quando si rifletta cioè al forte ammontare degli scarti geocentrici in corrispondenza a variazioni relativamente lievi delle distanze, sarà logico dedurne come tale circostanza concorra a rendere ben sicura la correzione degli elementi; e ciò principalmente deve ascriversi al fatto che il secondo luogo normale (α, δ) corrisponde ad una posizione eliocentrica del pianeta non molto discosta dal perielio ($v = 66°$) ed all'altro della relativamente accentuata eccentricità dell'orbita (¹).

Le vere distanze e l'orbita corretta. — Se nelle equazioni generali di correzione delle distanze:

$$\alpha - \alpha_0 = (\alpha_1 - \alpha_0)\, x + (\alpha_2 - \alpha_0)\, y$$
$$\delta - \delta_0 = (\delta_1 - \delta_0)\, x + (\delta_2 - \delta_0)\, y$$

poniamo al luogo delle differenae i valori poc'anzi conclusi, ne otteniamo:

$$x = -\ 0{,}2546$$
$$y = +\ 0.2176\,;$$

le vere correzioni da apportare alle due distanze estreme approssimate, usate nell'ipotesi 1ª, saranno adunque:

$$d\Delta_1 = (-\ 0.000300)\,.\,(-\ 0.2546)$$
$$d\Delta_3 = (-\ 0.001000)\,.\,(+\ 0.2176)$$

donde i seguenti valori definitivi delle distanze corrette:

$$\log \Delta_1 \text{ vera} = 0.330918 + 0.000076 = \mathit{0.330994}$$
$$\log \Delta_3 \quad \text{»} \quad = 0.397615 - 0.000218 = \mathit{0.397397}.$$

Con questi valori di Δ_1, Δ_3 e sempre assumendo come base i due luoghi geocentrici imperturbati (I) e (III), fu calcolata l'orbita corretta, che risultò

(¹) Sopra *700* dei pianetini fino ad ora scoperti solo *190* circa hanno orbite d'eccentricità superiore a quella di (674) Rachele.

1909 gennaio 4,5 Berlino

$$\left.\begin{array}{ll} M &= 324^\circ 32' 28''.3 \\ \Omega' &= 21\ 59\ 55.6 \\ \omega' &= 78\ 23\ 55.4 \\ \pi' &= 100\ 23\ 51.0 \\ i' &= 32\ 29\ 48.1 \\ \varphi &= 10\ 56\ 16.2 \\ \mu &= 708.72713 \\ \log a &= 0,466352 \end{array}\right.$$

(Ω', ω', π', i': Equatore 1910.0)

Questo sistema, trasformati gli elementi del piano dall'equatore all'eclittica, ed applicate successivamente le perturbazioni, dà i seguenti per le tre osculazioni:

	Sistema (A′) 1909 gennaio 4,5 B.	Sistema (B′) 1910 marzo 3,5 B.	Sistema (C′) 1911 giugno 26,5 B.
M	$= 324^\circ 32' 28''.3$	; $47^\circ 42' 58''.0$	; $142^\circ 1' 49''.4$
ω	$= 39\ 1\ 33.9$	; $39\ 8\ 24.2$	; $39\ 8\ 14.1$
Ω	$= 58\ 54\ 47.5$	; $58\ 54\ 5.4$	; $58\ 51\ 32.0$
i	$= 13\ 35\ 29.0$	; $13\ 35\ 29.5$	; $13\ 36\ 32.6$
φ	$= 10\ 56\ 16.2$	; $10\ 57\ 12.7$	; $11\ 3\ 30.5$
μ	$= 708.72713$	; 708.31076	; 708.66478
$\log a$	$= 0,466352$	; $0,466519$	; $0,466377$

Eclittica 1910.0.

Se con questi sistemi si rappresentano i luoghi veri osservati dell'astro. vale a dire i tre luoghi normali *perturbati* conclusi nella precedente Nota, si ottengono i risultati:

1910.0

		α	δ
1909 gennaio 4,5 B.	Calcolo	$\alpha = 24^\circ 11' 51''.2$	$\delta = +6^\circ 35' 40''.3$
	Osserv.	$= 24\ 11\ 49.6$	$+6\ 35\ 39.5$
1910 marzo 3,5 B.	Calcolo	$\alpha = 176\ 19\ 24.3$	$\delta = +24\ 19\ 31.4$
	Osserv.	$= 176\ 19\ 24.6$	$= +24\ 19\ 31.1$
1911 giugno 26,5 B.	Calcolo	$\alpha = 238\ 45\ 43.0$	$\delta = -24\ 23\ 45.7$
	Osserv.	$= 238\ 45\ 42.9$	$\delta = -24\ 23\ 44.8$

donde i residui:

	I	II	II
$\Delta\alpha$	$= -1''.6$	$+0''.3$	$-0''.1$
$\Delta\delta$	$= -0\ .8$	$-0\ .3$	$+0\ .9$

i quali finiscono per controllare i risultati della correzione.

Col sistema (C′) saranno calcolate le perturbazioni da 3ª e 4ª opposizione (1912) e la relativa efemeride per la ricerca del pianeta.

Chimica. — *Lo spettro a righe dell'azoto in tubo di Geissler* [1]. Nota di C. Porlezza presentata dal Socio R. Nasini.

In prosecuzione alle ricerche intraprese sullo spettro a righe dell'azoto (vedi Nota precedente) riporto nella tabella che segue le misure eseguite dai precedenti osservatori e da me su tale spettro nella regione dal bleu all'ultra-violetto.

Azoto alla pressione atmosferica								Azoto in tubo di Geissler			*Osservazioni*
Huggins	Thalén		Hagenbach e Konen	Exner e Haschek		Neovius (2)		Plücker	Porlezza		
λ	λ	i	λ	λ	i	λ	i	λ	λ	i	
						4915.0	1				
						4912.5	1				
4895	4895.5	4				4896.5	4		4895.17	3	
4880						4879.7	3				
4866						4867.0	1		4867.29	0	
4858						4861.4	1		4860.46	1	
4849						4848.0	3				
						4810.8	4		4810.30	3	
						4806.2	4				
4804	4803.0	10		4803.4	1	4803.6	8		4803.53	6	
						4794.2	4		4793.85	3	
4788	4788.0	10		4788.25	1	4788.5	7		4788.31	6	
4781	4779.0	10		4779.85	1	4780.1	6		4779.90	5	
						4774.6	4		4774.83	3	
						4768.2	1				
						4765.1	3				
						4736.1	4				
						47[illegible]6.8	4				
						4721 9	1		4721.67	1	
				4718.45	1	4718.5	4		4717.85	3	
						4712.5	1		4712.17	1	
						4709.7	2		4709.77	2	
	4706.5	8		4705.20	1	4705.0	2		4704.64	1	
	4698.0	8				4698.0	1				
						4695.8	3				
						4679.5	1				
	4675.0	4		4675.0	1	4674.8	5		4674.89	4	
						4670.9	4		4671.13	1	
						4668.1	4		4667.25	3	
	4661.5	4				4658.1	1				
				4654.78	1	4654.8	4		4654.48	4	
						4651.0	5				
	4649.0	8		4649.26	5						
4640	4642.0	10		4643.27	5	4643.4	9		4643.35	8	
	4640.0	6		4640.70	1	4640.5	1		4640.57	4	
				4634.20	1	4634.0	4		4634.07	4	

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Pisa.

[2] È bene osservare che a proposito delle misure di Neovius il Kayser rileva (Handbuch der Spectroscopie pag. 803) che nelle linee date da questi appariscono trovarsi molte righe dell'argo. Inoltre, parecchie linee possono appartenere anche all'ossigeno.

Azoto alla pressione atmosferica								Azoto in tubo di Geissler			Osservazioni
Huggins	Thalén		Hagenbach e Konen	Exner e Haschek		Neovius		Plücker	Porlezza		
λ	λ	i	λ	λ	i	λ	i	λ	λ	i	
4629	4630.5	10		4630.73	15	4630.9	10		4630.58	9	
4621	4621.0	8		4621.57	4	4622.0	9		4621.46	6	
4613	4613.0	8		4614.05	3	4614.2	8		4613.88	6	
						4609.6	3				
4608	4606.5	8		4607.34	4	4607.2	8		4607.16	7	
4600	4601.0	8		4601.67	5	4601.3	9		4601.54	7	
						4590.0	1				
						4579.2	3				
									4572.29	0	
						4565.0	4		4564.71	2	
4553				4552.65	1	4552.6	4		4552.26	4	larga e sfumata.
						4545.1	4		4545.99	1	
						4535.1	1		4534.77	1	
4533				4530.08	2	4530.3	7		4529.74	7	id.
						4523.0	1		4523.51	2	
						4518.0	1		4518.32	1	
				4514.95	1	4514.8	4		4514.83	2	
						4511.6	1		4510.78	2	
4506				4507.78	2	4507.7	7		4507.68	4	
4496											
4490						4488.0	2		4488.25	2	
						4482.1	1				
4477				4477.95	1	4478.0	5		4477.77	3	
						4475.0	1		4474.44	0	
						4466.0	1				
				4460.25	1	4460.0	4		4459.98	2	
4448	4446.5	10		4447.23	20	4447.2	10		4447.03	10	
				4434.4	1	4434.4	4				
	4432.0	6		4432.62	2	4432.0	4		4432.53	4	
4430				4430.30	1	4430.4	4				
				4426.08	2	4426.1	6				
4398				4401.33	1	4401.3	4		4402.20	3	id.
				4392.5	1	4392.4	1		4393.01	0	
						4385.8	1		4385.35	0	
				4379.75	1	4379.7	4		4378.62	0	
						4375.2	1		4374.40	0	
				4371.7	1	4371.4	4				
				4361.80	1	4362.1	1				
						4356.7	1		4356.62	0	
4347	4347.5	10		4348.12	2	4347.9	8				
						4342.0	1		4342.18	0	sfumata.
	4333.0	6		4332.10	1	4331.1	1				
						4282.5	1				
									4277.06	0	
				4276.0	1	4274.9	1				
				4266.45	1	4266.7	2		4268.31	1	
									4264.31	0	
						4254.2	4				
						4251.0	1				
				4241.94	5	4242.0	7		4241.71	8	larga e sfumata.
4238				4236.93	5	4237.0	7		4236.24	8	id.
	4230.0	8		4228.56	3	4228.5	7		4228.52	7	
						4224.9	1				
				4223.35	1	4223.2	5		4222.29	1	

Azoto alla pressione atmosferica								Azoto in tubo di Geissler			Osservazioni
Huggins	Thalén		Hagenbach e Konen	Exner e Haschek		Neovius		Plücker	Porlezza		
λ	λ	i	λ	λ	i	λ	i	λ	λ	i	
						4219.2	1		4219.39	0	
						4215.6	4		4216.44	1	
				4211.5	1	4211.4	1				
4206				4206.80	2	4207.0	4		4206.42	6	larga e sfumata.
				4199.2	1	4199.3	5		4199.31	4	
				4196.20	1	4196.4	4		4195.97	3	id.
						4193.2	1				
				4179.80	1	4180.3	4		4179.82	5	id.
				4176.16	3	4176.7	7		4175.93	6	id.
4170						4172.0	4		4170.79	5	id.
						4167.2	2		4166.54	1	
						4158.4	1				
				4152.21	1	4152.0	5		4151.54	2	
4142	4149.0	2		4146.03	4	4145.8	8		4145.47	5	
						4142.8	1				
						4140.7	1		4139.18	0	
						4137.8	1				
4130	4137.0	4		4133.85	2	4134.2	7		4133.32	4	
	4123.0	6				4124.0	6		4123.91	3	
						4118.0	1				
				4116.65	1	4116.8	1				
						4109.4	4		4109.58	2	id.
4101				4103.46	3	4103.4	5		4103.12	4	
4094				4097.43	3	4097.4	8		4097.04	5	
				4081.70	1	4081.7	1		4182.00	3	
				4063.70	1	4063.8	1				
				4056.5	1	4056.8	1		4057.21	3	id.
4038	4040.0	4		4041.48	5	4041.4	8		4041.37	6	id.
				4035.07	4	4035.2	7		4034.53	5	id.
				4025.77	3	4025.9	3		4025.42	5	
						4014.3	3				
4000	3995.0	4		3995.26	50	3895 2	10		3995.11	10	
						3968.6	1				
				3956.04	6	3956.1	8		3955.77	6	
				3940.20	3	3940.0	4		3940.06	5	id.
						3934.9	1		3934.32	1	
						3928 2	2				
				3919.24	10	3919.2	9		3918.83	7	
				3909.29	1	3909.2	1				
				3893.43	1	3893.4	1		3893.42	1	
									3870.96	2	
				3861.83	1	3861.7	4		3861.11	2	
				3857.2	1	3857.2	5		3856.51	4	id.
				3850.65	1	3850.6	4		3850.10	1	
						3849.0	1		3850.10	1	
						3848.0	1		3848.51	3	
				3845.27	1	3845.4	4				
				3843.12	1	3843.0	4		3842.76	3	
				3839.30	3	3839.8	3		3839.09	5	id.
				3830.82	2	3831.0	1		3830.22	3	
						3809.9	1				
						3782.3	1				
				3771 09	1	3770.9	1				
				3758 41	1	3758.5	1				

Azoto alla pressione atmosferica								Azoto in tubo di Geissler			Osservazioni
Huggins	Thalén		Hagenbach e Konen	Exner e Haschek		Neovius		Plücker	Porlezza		
λ	λ	i	λ	λ	i	λ	i	λ	λ	i	
				3744.4	1	3744.4	1				
				3729.41	1	3729.4	4		3729.20	1	
									3670.68	1	
									3615.48	0	
									3609.62	1	larga e sfumata.
				3594.60	1				3593.32	2	
				3589.2	1						
				3560.43	1						
				3545.23	1						
									3498.39	1	
				3471.08	1						
				3437.43	3				3437.00	7	
									3407.92	2	
				3374.2	1						
				3367.43	1						
				3366.0	1				3353.66	1	
				3331.89	2				3331.58	4	id.
				3329.55	2				3329.22	5	id.
									3324.77	1	
									3320.23	1	
									3317.67	1	
									3134.14	1	

In appendice a questa tabella debbo osservare che benchè i Geissler fossero muniti di finestra di quarzo e sebbene il campo fotografato giungesse fino a 2400 Å circa, non ho ottenuto alcuna riga di lunghezza d'onda inferiore a 3100. Debbo aggiungere che nella parte ultravioletta dello spettro era presente qualche banda, e precisamente:

3803.87 ; 3754.20 ; 3575.88 ; 3535.63 ; 3370.35 ; 3157.86

che fanno parte del secondo gruppo positivo dello spettro a bande dello azoto [1].

Concludendo, da quanto precede scaturiscono principalmente i seguenti risultati:

1° Viene mostrata la costituzione dello spettro a righe dell'azoto in tubo di Geissler;

2° Vengono misurate con l'esattezza richiesta le lunghezze d'onda delle righe componenti detto spettro, in gran parte prima conosciute solo con larga approssimazione.

(1) Kayser-Handb. der Spectrosc. Vol. V, pag. 832.

Chimica. — *Analisi termica di miscele binarie dei cloruri di elementi bivalenti* (¹). Nota di CARLO SANDONNINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Continuo in questa Nota ad esporre i risultati ottenuti esperimentando su miscele di cloruri di elementi bivalenti, e precisamente su quelle del cloruro di stronzio coi cloruri di bario, cadmio, piombo, manganese e su quelle del cloruro di bario coi cloruri di cadmio e piombo.

1. *Il sistema* $Sr\,Cl_2$ - $Ba\,Cl_2$.

La curva di cristallizzazione dei cristalli misti, che si originano per fusione delle miscele dei componenti, presenta un minimo a 35 mol. °/₀ circa di cloruro di bario e a 854°.

TABELLA 1ª.

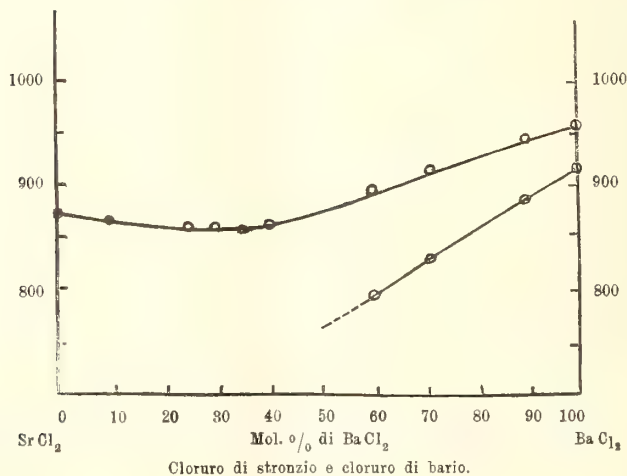
Molecole °/₀ di $Ba\,Cl_2$	Inizio della cristallizzaz.	Punto di trasformazione
0	872°	—
10	864	—
25	862	—
30	859	—
35	854	—
40	856	—
60	893	795°
70	914	821
90	945	885
100	960	923

Cloruro di stronzio e cloruro di bario.

FIG. 1.

(¹) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

Non fu possibile mai cogliere esattamente il termine di cristallizzazione dei cristalli misti. Il punto di trasformazione del cloruro di bario si potè notare con nettezza sino a 40 mol. °/₀ di cloruro di stronzio. Vennero usati 10 grammi di miscela.

2. *Il sistema* $SrCl_2$ - $CdCl_2$.

I due componenti sono miscibili solamente allo stato liquido; la miscela eutettica giace a circa 58 mol. °/₀ di cloruro di cadmio e a 502° (Tabella 2ª, fig. 2ª).

TABELLA 2ª.

Molecole °/₀ di $CdCl_2$	Temperature di cristallizz. primaria	Temperature di cristallizz. eutettica	Durate in secondi
0	872°	—	—
10	803	493°	20"
20	730	498	40
30	660	500	70
40	590	502	100
50	530	503	120
60	—	503	150
70	525	500	70
80	532	500	40
90	546	489	20
100	568	—	—

Cloruro di stronzio e cloruro di cadmio.

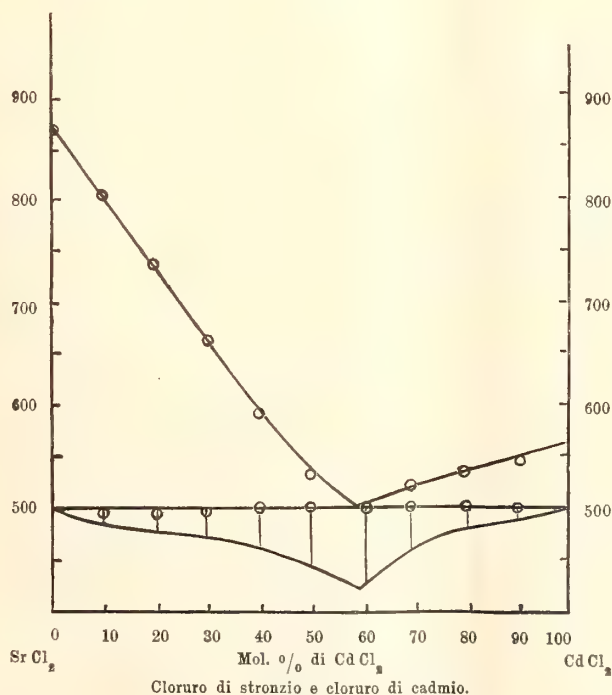



FIG. 2.

3. *Il sistema* $SrCl_2$ - $PbCl_2$.

I punti di solidificazione di tutte le miscele sono intermedii a quelli dei due componenti, che formano così una serie continua di cristalli misti, il cui intervallo di solidificazione è ben netto solamente per le miscele più ricche in cloruro di piombo.

Vennero usati 10 grammi di miscela.

TABELLA 3ª.

Molecole °/₀ di $PbCl_2$	Inizio della cristallizz.	Fine della cristallizz.	Intervallo in gradi
0	872°	—	—
10	830	—	—
20	791	—	—
40	715	—	—
50	670	—	—
60	610	—	—
70	560	523°	37°
80	540	510	30
90	525	505	20
95	510	500	10
100	495	—	—

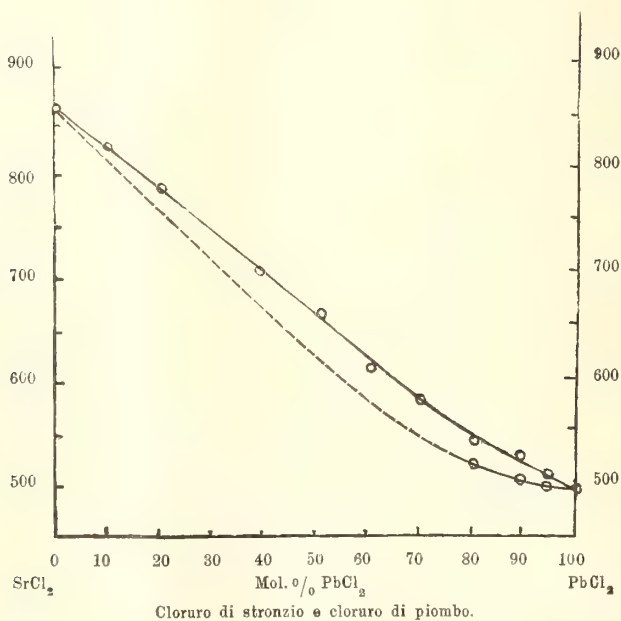



FIG. 3.

4. *Il sistema* $SrCl_2$ - $MnCl_2$.

I componenti sono solamente solubili allo stato liquido; la miscela eutettica giace a 45 mol. % di cloruro manganoso e a 499°. Vennero usati 10 grammi di miscela.

TABELLA 4ª.

Molecole % di $MnCl_2$	Temperature di cristallizz. primaria	Temperature di cristallizz. eutettica	Durate in secondi
0	872°	—	—
10	800	489°	20″
20	750	498	50
30	630	499	80
40	547	499	100
45	—	499	120
50	509	499	100
60	523	499	70
70	573	496	50
80	593	497	40
90	626	497	20
95	637	496	—
100	650	—	—

Vennero impiegati dieci grammi di miscela.

Cloruro di stronzio e cloruro manganoso.

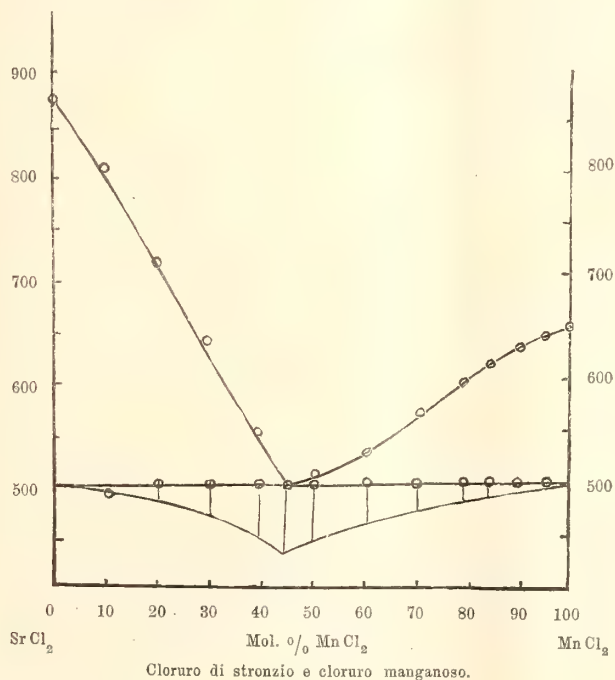



FIG. 4.

5. *Il sistema* $BaCl_2$ - $CdCl_2$.

È analogo al sistema precedente. L'assenza di cristalli misti dalla parte del cloruro di bario è confermata dal fatto che il punto di trasforma-

zione di questo per la miscela a 3 mol. °/₀ di cloruro di cadmio giace ancora a 923°. La miscela eutettica giace a 57 mol. °/₀ circa di $CdCl_2$ e a 450°.

Il sistema era già stato in parte esperimentato da Ruff e Plato [1]: la temperatura più bassa data da questi esperimentatori è 480°.

TABELLA 5ª.

Molecole °/₀ di $CdCl_2$	Temperature di cristallizzaz. primaria	Temperature di cristallizzaz. eutettica	Durate in secondi	Punto di trasformaz. di $BaCl_2$
0	960°	—	—	923°
3	935	427°	—	923
5	910	430	—	—
10	880	447	20″	—
20	825	451	40	—
30	750	445	40	—
40	650	446	50	—
50	470	450	70	—
60	454	450	150	—
70	483	449	60	—
80	520	448	30	—
90	547	448	20	—
95	555	443	—	—
100	568	—	—	—

Cloruro di bario e cloruro di cadmio.

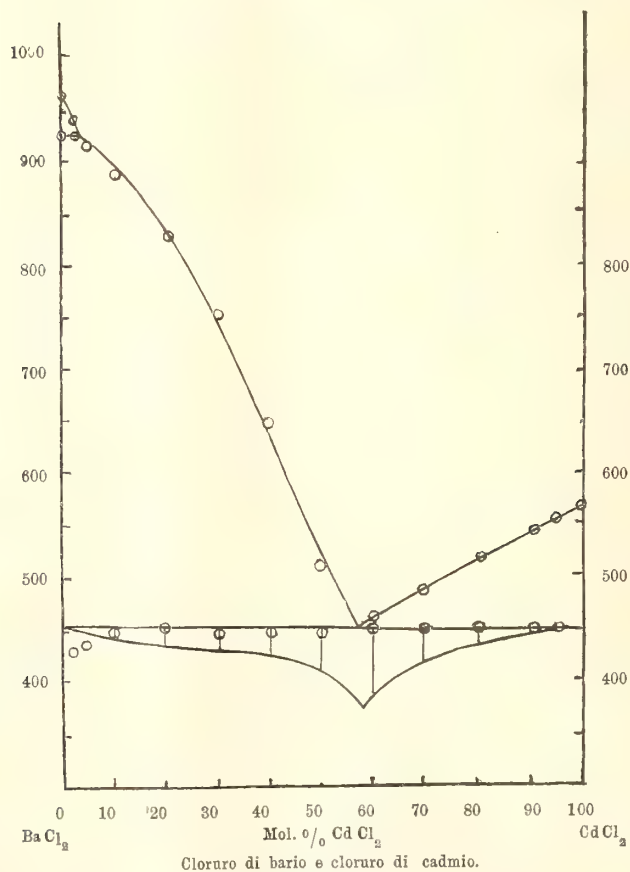



FIG. 5.

(1) Ber. d. d. Chem. Gesch., *36*, 2, 2357, 1903.

6. *Il sistema* $BaCl_2$ - $PbCl_2$.

Già dalle poche miscele esperimentate da Ruff e Plato (l. c.) si poteva dedurre la formazione di cristalli misti. I punti di solidificazione di questi sono intermedii a quelli dei componenti. Essendo il punto di trasformazione del cloruro di bario (923°) molto vicino al punto di solidificazione (960°), e venendo quest'ultimo rapidamente abbassato per aggiunta di anche piccole quantità di cloruro di piombo, risulta assai difficile seguirlo.

Si noti, inoltre, che appunto delle miscele ricche in cloruro di bario è netto solamente l'inizio dell'intervallo di cristallizzazione dei cristalli misti, ma non la fine.

Le curve di raffreddamento a 3 e a 5 mol. °/₀ di cloruro di piombo mostrano un netto gomito a 912° oltre al rallentamento dovuto all'inizio di cristallizzazione, e già la curva di raffreddamento della miscela a 10 mol. °/₀ di cloruro di piombo ha un solo rallentamento che comincia a 906° (Tabella 6ª, fig. 6ª).

Tabella 6ª.

Molecole °/₀ di $PbCl_2$	Inizio della cristallizzaz.	Fine della cristallizzaz.	Intervallo in gradi	Punto di trasformaz. di $BaCl_2$
0	960°	—	—	923°
3	940	—	—	912
5	928	—	—	913
10	906	—	—	—
20	860	—	—	—
30	800	—	—	—
40	750	—	—	—
50	700	—	—	—
60	620	—	—	—
70	570	525°	45°	—
80	548	512	36	—
90	514	500	14	—
100	495	—	—	—

Con ogni probabilità in questo caso si è in presenza del tipo quinto di Roozeboom [1] di trasformazione nei cristalli misti, che è in parte idealizzato nella figura 6. La temperatura di 912° sarebbe quindi la più bassa temperatura alla quale possono esistere i cristalli misti tra il cloruro di piombo e il cloruro di bario α.

Vennero usati sempre venti grammi di miscela.

[1] Zeitsch. f. phys. Ch., *30*, 426, 1899.

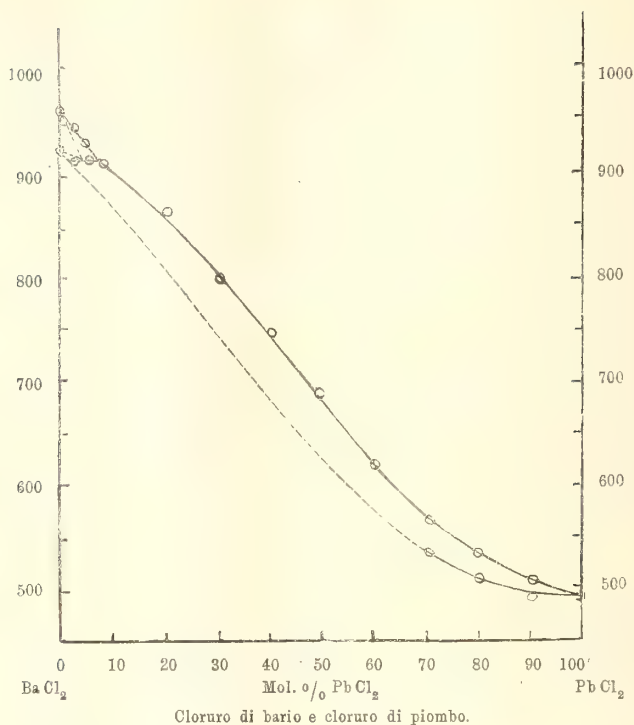



Fig. 6.

Concludendo:

1° Il cloruro di stronzio dà coi cloruri di cadmio e manganese semplici eutettici, e cristalli misti in ogni rapporto coi cloruri di bario e di piombo.

2° Il cloruro di bario dà col cloruro di cadmio un semplice eutettico, e cristalli misti in ogni rapporto col cloruro di piombo.

Nel fascicolo 2° del volume 72° della Zeitsch. f. an. Chemie a pag. 162 è apparso un lavoro di O. Menge nel quale vengono esperimentati due dei sistemi da me pure presi in considerazione, i risultati dei quali vennero presentati nei Rendiconti di quest'Accademia nello scorso agosto e precisamente i due sistemi: $Ca\,Cl_2 - Pb\,Cl_2$ e $Ca\,Cl_2 - Cd\,Cl_2$.

I nostri risultati per il primo sistema sono in accordo.

Riguardo al secondo il Menge crede che non si abbia veramente una curva di cristallizzazione di cristalli misti con minimo, ma che le miscele

più ricche in $CaCl_2$ della composizione di esso minimo, depositino alla fine di cristallizzazione cristalli della stessa composizione, e di essere in presenza di un caso analogo al sistema antimonio-bismuto studiato da Hüttner e Tamman [1] in cui il diagramma dipende dalla velocità di raffreddamento, pur concludendo per una serie continua di cristalli misti tra cloruro di calcio e cloruro di piombo.

Colla massa e col metodo di raffreddamento da me usati, risultarono curve di raffreddamento, dalle quali si potè dedurre piuttosto una semplice curva di cristalli misti con minimo.

Chimica. — *Sulla sintesi diretta dei gliceridi.* Nota di G. GIANOLI, presentata dal Socio A. MENOZZI.

Nelle Note, su codesto soggetto, pubblicate nei Rendiconti delle sedute del 22 gennaio e 19 febbraio p. p., i signori Bellucci e Manzetti fecero rilevare che le precedenti esperienze di L. C. T. Scheij, furono eseguite con acidi grassi saturi e con un eccesso (100 %) di questi rispetto alla quantità teoricamente richiesta e che il riscaldamento avvenne in una corrente d'aria parzialmente rarefatta e ciò per stabilire la differenza rispetto al loro modo di operare.

Nessuno può disconoscere che le condizioni in cui lo Scheij eseguì le proprie esperienze escludevano la possibilità di impiegare tale metodo per la eterificazione degli acidi grassi della serie delle olefine, non solo per scopi scientifici, ma anche industriali.

Non è che limitando la proporzione degli acidi grassi alle quantità stechiometriche ed escludendo l'aria, mediante il vuoto, che nel 1891 mi riuscì possibile di attuare in grandi proporzioni la sintesi del gliceride dell'acido oleico. I signori Bellucci e Manzètti, vollero tuttavia rivendicare il merito di essersi valsi del vuoto e di avere rinunziato all'eccesso degli acidi grassi e qualificarono *poco felice* il procedimento indicato da Scheij (pag. 126 della Nota 22 gennaio p. p.), ma dopo che io ricordai loro i risultati ottenuti nello stabilimento A. Oneto e C. di Sampierdarena, nella loro ultima Nota (9 aprile p. p.) affermarono che la priorità della sintesi dei gliceridi, in una atmosfera rarefatta, spetta a Scheij. Siffatto apprezzamento non armonizza coi fatti sopra riferiti e non mi sembra cancelli i risultati da me ottenuti, poichè non si vede come non debba costituire un precedente valevole l'avere fatta la sintesi con una miscela di acido oleico e di gliceridi, quale si ha nell'olio di sansa, in luogo di valersi di acido oleico puro.

[1] Zeitsch. f. phys. Ch., *44*, 131, 1905.

I signori Bellucci e Manzetti invocano a loro favore di essersi occupati con criterii e intenti puramente scientifici, ma non dubito che essi riconosceranno che coloro che li precedettero non giunsero ad eguali risultati con metodi empirici.

Quanto alla possibilità di provocare la eterificazione degli acidi grassi senza il sussidio del vuoto, non ha a mio avviso l'importanza che gli accennati autori assegnano, poichè l'esperienza mi ha mostrato che la poca conduttività degli olii per il calore ed il soprariscaldamento che subiscono, quando si riscaldano in grandi masse, obbligano senz'altro a ricorrere non solo al vuoto, ma anche alla agitazione continuata, allorchè da una esperienza di laboratorio si passa a quella dell'officina.

È inutile avvertire che le mie ricerche essendo state fatte per conto dei signori Granet, Brown e C. non poterono essere pubblicate se non allorquando il metodo divenne del dominio pubblico, non avendo creduto farne oggetto di privativa.

Chimica. — *Azione chimica della luce sulla vanillina e i suoi eteri.* Nota del dott. E. Puxeddu, presentata dal Corrisp. A. Peratoner.

La precedente Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Mineralogia. — *Molibdenite ed altri minerali di Bivongi e di Pazzano (prov. di Reggio Calabria).* Nota di Ugo Panichi, presentata dal Socio G. Struever.

Le adiacenze di Bivongi e di Pazzano sono ricordate dagli storici calabresi, i quali, esagerandone peraltro l'importanza, celebrano la loro ricchezza di ferro, argento, piombo, oro, manganese e rame. La sola miniera di ferro presso Pazzano ha avuto molta importanza, e di essa parla a lungo il Grimaldi [1], al quale rimando per notizie, non avendo io nulla da aggiungere dal punto di vista mineralogico, giacchè la miniera è chiusa da parecchio tempo e le gallerie son tutte franate.

[1] *Studî statistici sull'industria agricola e manifatturiera della Calabria Ultra II.* Napoli, 1845.

Il Pilla [1] ricorda Pazzano, oltrechè per il ferro, anche per la *Galena* che « fu trovata in palle più o meno grosse, tutte rivestite dalla limonite », in una galleria del suddetto giacimento; e ricorda Bivongi per la *Pirite*, che « con altre sostanze metalliche, in filone nella fillade, si trova in contrada detta Assi ». — Il v. Rath [2] aggiunge che sopra Bivongi si ebbero escavazioni di *Calcopirite* nelle miniere Argentiera e Raspa. Il Jervis [3] cita Pazzano e Bivongi soltanto per il calcare rossastro dei monti Stella e Consolino.

Più recentemente (1894) il Cortese [4] dava notizia della presenza di *Molibdenite* presso Bivongi, colle seguenti parole: « In una località prossima al torrente Argentera nel territorio di Bivongi, fra le filladi, si ha un filone di materia friabile, coi soliti minerali, e, fra questi, in certi punti, si concentra del bisolfuro di molibdeno, che si trova nella proporzione dell' 1 %, abbastanza costante secondo le analisi fatte ». Lo Spica [5] ne dava un'accurata analisi chimica.

Uno studio mineralogico di questa regione avrebbe molta importanza; ma forse non sarà possibile farlo, se non vi si attiveranno lavori di scavo, o per saggi, o per regolare coltivazione, i quali mettano in luce ciò che ora è nascosto sotto il manto vegetativo. Pertanto ho creduto non inutile di riferire in questa Nota quanto finora ho potuto osservare da me, sia per precisare l'esistenza e l'ubicazione di qualche giacimento, sia per descriverne brevemente qualche minerale.

Si tratta ovunque di giacimenti metalliferi che si presentano come filoni nelle roccie antiche (scisti filladici, graniti), le quali son separate, in superficie, dai terreni più recenti, da una linea pressochè retta, che da Agromastelli, per Pazzano, giunga all'incontro del fiume Assi. Lungo questa linea, nel tratto compreso fra il fiume Assi a NE ed il M. Campanaro a SO, stanno compresi i minerali di Bivongi e Pazzano.

Giacimenti di molibdenite. — La molibdenite di Bivongi non è ancora stata descritta; la località citata dal Cortese come prossima al torrente Argentera, penso che sia la Contrada Guida lungo lo Stilaro, che è vicina alla miniera, oggi abbandonata, dell' Argentera, e precisamente presso i Bagni, fra Vignale e l' Argentera, sulla sponda sinistra dello Stilaro; oltre che in questa località, si trova molibdenite anche in altri punti. Così se ne vedono

[1] *Catalogo di una collezione di Roccie delle Calabrie* ecc. Annali civili del Regno delle due Sicilie, vol. XIII, 1837, pag. 52 e seg.

[2] *Geognostisch-geographische Bemerkungen über Calabrien.* Zeitscr. d. Deutsch. Geol. Gesell., XXV, Berlin 1873 (Recens. in Boll. R. Com. Geol., IV, Firenze 1873).

[3] *I tesori sotterranei dell'Italia.* Torino 1881, nn. 1035 e 1036.

[4] *Descrizione geologica della Calabria,* pubbl. a cura del R. Uff. Geol. Roma 1895.

[5] *Intorno all'analisi di un minerale di molibdeno* ecc. Gazz. Chim. Ital., XXIV, pag. 97.

affioramenti, entro un filone quarzoso bianco-rossastro, in Contrada Gargano lungo il torrente Melodari.

Ma un bel giacimento non ancora citato e che a me è apparso come il più importante, è quello che affiora a circa 550 m. sul livello del mare nei pressi del torrente Bardalà. Risalendo il Bardalà dal suo sbocco nello Stilaro per circa un'ora, si trova, sulla destra, l'affluente Liglia, e, lungo questo, in pochi minuti, si arriva al giacimento della molibdenite.

Questo giacimento merita alcune parole di descrizione. Anzitutto esso non è negli scisti filladici, come quello cui accenna il Cortese, ma è nel granito biotitico, che in grande massa si estende sopra i detti scisti. La roccia incassante è bianca, con abbondanti e grossi cristalli di mica nera e assai fresca. Molti filoncelli di quarzo l'attraversano, ed è da notare la concordanza d'inclinazione di questi cogli strati filladici. Sono alcuni di questi filoncelli che contengono molibdenite.

Il punto più notevole ora scoperto si trova sul rio Giolli (più in alto chiamato Punchì) affluente del torrente Liglia. Ivi il filone presenta uno spessore di circa 25 cm., con inclinazione di circa 45° E SE. La roccia incassante in prossimità del filone diviene gradatamente rossastra, e la mica si fa a grani minuti e si va imbiancando.

Le pareti del filone, striate nel senso della pendenza, sono liscie e quasi lucenti. La ganga è quarzosa, rosso-mattone in contatto colle pareti e bianca nella parte centrale. La parte rossa è ricca di molibdeno, come ho provato con saggi qualitativi (colorazione azzurra intensa evaporando in capsula di porcellana con H^2SO^4 conc. la parte separata da HCl; precipitato bianco con HNO^3), e ciò va d'accordo con quanto trovò lo Spica (loc. cit.). I cristalli di molibdenite si osservano tanto nella ganga rossa quanto nella bianca, inclusi nella ganga stessa. La ganga di quarzo è la più frequente per la molibdenite. In quarzo rossastro è quella di Santadi in Sardegna e quella di Lömnitz nella Slesia Prussiana. In quarzo si trova pure nel Vallese (Svizzera), nello Zimwald (Sassonia), nello Schlackenwald (Boemia), in Norvegia, in Siberia; con quarzo nella trachite di Zavon (Monti Euganei).

I cristalli inclusi sono tavolette esagonali (diam. da pochi mm. a circa 5 cm.), spesso aggruppate in modo che le faccie di pinacoide di due consecutive sogliono essere ad angolo (di pochi gradi) fra loro e l'aspetto complessivo è a ventaglio od a rose. L'abito a rose è frequente e se ne osservano di bellissime. Tanto le rose quanto i ventagli sogliono aprirsi dalle pareti verso il centro del filone.

È notevole la concomitanza e, direi, la simbiosi della molibdenite con una mica bianca-argento, o gialla-oro, le cui lamelle si alternano, si interpongono, si associano con quelle della molibdenite. Questa mica sembra corrispondere a quella analizzata da Spica e che avrebbe la composizione di una muscovite. Al microscopio polarizzante presenta, da punto a punto, una

grande variabilità nell'angolo degli assi ottici, raggiungendo a volte anche l'uniassicità, e abitualmente con dispersione $\varrho > v$.

I cristalli di molibdenite hanno superficie discretamente lucenti e, per lo più, distorte; vere faccie piane con netti riflessi al goniometro non ne ho viste; tuttavia si possono misurare in modo approssimato alcuni angoli di faccie di protopiramide sulla base; due angoli risp. di 65° e di 47° circa, più volte osservati, sembrano corrispondere a faccie di $\{10\bar{1}1\}$ e $\{10\bar{1}2\}$.

Talora sulla molibdenite si osservano delle croste gialliccie, come quelle cui accenna lo Spica ed in cui egli constatò la presenza dell'Uranio; in mezzo ad esse poi ho osservato qualche gruppetto di una sostanza rosso-bruna, con lucentezza resinoso-metallica, che però non sono in grado di definire, data l'esigua quantità trovata finora nei miei campioni. Inoltre la ganga, generalmente rossastra, in alcuni punti è ricoperta da una sostanza pulverulenta, gialla o giallo-verdolina, che ricorda un sale di uranio.

Ma sia di questa sostanza pulverulenta, sia delle croste gialliccie suddette ho esaminato il comportamento dal punto di vista della radioattività [1]; la quale è così debole che corrisponde appena alla decima parte dell'attività di una egual quantità di ossido di Uranio. Perciò, senza escludere la presenza dell'Uranio, la detta sostanza non si comporta come un sale di Uranio. Quindi è inverosimile che si tratti di trimolibdato di Uranio anidro, come lo Spica asserì per la sostanza da lui esaminata.

In vicinanza del filone ora descritto ne affiora un altro sul torrente Liglia, alla stessa altitudine e colla stessa direzione: anche in questo, sebbene poco scoperto, si osservano cristalli di molibdenite nelle stesse condizioni di giacimento.

Argentera e Costa del Medico. — Il Cortese osserva che in Calabria la galena è sempre in filone di quarzo, e che baritina in filoni nella fillade non è frequente [2]. Ora, tanto all'Argentera di Bivongi quanto alla Costa del Medico, presso il M. Campanaro, io ho osservato la galena in ganga di barite.

L'Argentera è sulla riva sinistra dello Stilaro, presso la confluenza del Melodari. Ivi era attiva una miniera di calcopirite (v. Rath, loc. cit.); se ne vedono in alto le traccie negli scisti filladici, ma i lavori di scavo ora sono franati. I campioni che vi ho raccolto contengono galena, in pezzi di sfaldatura, impiantata sopra una barite bianca in grandi lamine, che è associata con fluorite, in cubi per lo più incolori o biancastri; calcopirite in masse incluse nella stessa ganga, accompagnata da bornite, malachite, azzurite e pirite. Talvolta i cristalli di fluorite si colorano per la presenza dei

[1] Nel gabbinetto di Fisica dell'Università di Napoli. Ringrazio delle sue premure l'amico prof. Rossi.

[2] Loc. cit., pag. 78.

sali di rame, in modo analogo a quanto si può osservare alla miniera dell'Angina di Val di Castello (Alpi Apuane).

Sul fianco del M. Campanaro, rivolto al Melodari, in prossimità della strada nazionale, nei soliti scisti, è un filone di galena con notevoli traccie di antimonio. La barite è il minerale di ganga; non vi ho osservato fluorite. Nella galena si hanno molte piccole cavità tappezzate di minutissimi cristallini di anglesite.

L'*anglesite* è in cristalli incolori, brillanti, ricchi di faccie. Qualche volta però essi acquistano un colore bruno-nero. Quelli raccolti da me sono molto piccoli; pure vi ho potuto osservare al goniometro le forme:

$$a\{100\}\ ,\ m\{110\}\ ,\ o\{011\}\ ,\ d\{102\}\ ,\ z\{111\}\ ,\ p\{324\}\ ,$$

tutte insieme combinate. Angoli misurati sopra un cristallo:

	Mis.	Calc.
$110 : 1\bar{1}0$ =	76°20′	76°16 ½
$110 : 102$ =	60 5	60 3 ½
$011 : 102$ =	61 36	61 44
$324 : 3\bar{2}4$ =	44 20	44 14

Anche un poco sotto Costa del Medico, verso il Melodari, in Contrada Jani (Piani) d'Angelo ho trovato galena compatta, che mi ha dato traccie di argento e rame.

Infine la pirite si osserva in molti punti; è noto un grande ammasso che, con ematite e limonite, si trova presso l'Argenteria sulla riva destra del fiume Assi; ed io aggiungerò che un bel filone se ne può osservare anche a Rumboli sopra le Acque Sante nel granito biotitico identico a quello in cui stanno i filoni di molibdenite di Giolli e Liglia.

Botanica. — *Morfologia interna delle radici di alcune palme e pandanacee.* Nota preliminare del dott. GIUSEPPE CATALANO, presentata dal Socio A. BORZÌ.

Fisica. — *Sul comportamento anodico dell'uranio.* Nota di U. SBORGI, pres. dal Socio R. NASINI.

Le due Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica-fisica. — *Ricerche chimico-fisiche sui liquidi animali. Sulla reazione chimica dell'urina* [1]. Nota VIII del dottor G. QUAGLIARIELLO, presentata dal Corrisp. F. BOTTAZZI.

Le presenti ricerche si riferiscono alla reazione chimica della urina umana, e alle cause che la determinano.

Varî campioni d'urina emessa da individui giovani e sani in varî periodi della giornata vennero esaminati appena emessi dalla vescica. Di ogni campione venne determinato l'acido fosforico, la concentrazione degli idrogenioni, e il potere neutralizzatore.

L'acido fosforico fu determinato per mezzo della titolazione col nitrato d'uranio, ferrocianuropotassico come indicatore.

Per la concentrazione degli idrogenioni mi son servito di pile a idrogeno, contrapponendo l'urina a soluzione di HCl 0,01 n., e servendomi del KCl come liquido d'unione fra urina e acido [2].

Per il potere neutralizzatore, giusta quanto ho esposto nella mia Nota precedente [3], ho determinata la quantità di alcali (acidità potenziale), e di acido (alcalinità potenziale) da aggiungere all'urina per portata dalla propria reazione alle due reazioni estreme corrispondenti a $C_H = 1.10^{-9}$ e $C_H = 2.10^{-4}$.

Nella seguente tabella (Tabella I) è riportato il risultato di tale indagine.

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto Fisiologico della R. Università di Napoli.

[2] Per maggiori dettagli sulla tecnica vedi la mia Nota precedente. Questi Rendiconti XX, (5ª), 107, 1911.

[3] Questi Rendiconti, XX, (5ª), 273, 1911.

TABELLA I.

	H_3PO_4 moli /L	Acidità	Alcalinità	Acidità / Alcalinità	Potere neutralizzatore	Rapporto fra il potere neutralizzatore dell'urina e quello di una soluzione di H_3PO_4 alla stessa concentrazione	$C_{H^\cdot} \times 10^7$ gr. eq. /L. (T = 19° C.)	Per cento di H_3PO_4 sotto forma di MH_2PO_4 (1)	Osservazioni
Urina I	0.0113	0.032	0.013	2.4	0.045	3.9	51.8	96.2	Urina del mattino
» II	0.0168	0.047	0.018	2.6	0.065	3.8	82.6	97.8	»
» III	0.0152	0.030	0.032	0.94	0.062	4.0	2.6	56.9	»
» IV	0.0269	0.055	0.051	1.0	0.106	3.9	12.5	87.1	Urina del pomeriggio
» V	0.0207	0.031	0.033	0.9	0.064	3.1	2.0	50.3	»
» VI	0.0217	0.054	0.035	1.5	0.089	4.1	36.4	94.9	»
» VII	0.0241	0.052	0.030	1.7	0.082	3.4	29.6	93.8	»
» VIII	—	—	—	—	—	—	18.4	90.2	Urina del mattino
» IX	0.0193	0.044	0.042	1.0	0.086	4.4	11.3	84.4	Urina dello stesso individuo: del pomeriggio
» X	—	—	—	—	—	—	51.6	96.2	Urina dello stesso individuo: del mattino
» XI	—	—	—	—	—	—	67.7	97.1	Urina del mattino
» XII	—	—	—	—	—	—	79.4	97.5	Urina dello stesso individuo: raccolta alle ore 12 (a digiuno)
» XIII	—	—	—	—	—	—	12.1	68.1	Urina dello stesso individuo: raccolta alle ore 20 (7 ore dopo il pranzo)
» XIV	—	—	—	—	—	—	51.7	96.3	Urina dello stesso individuo: raccolta alle ore 8,30 del giorno successivo

(1) Per calcolare la frazione di fosfati sotto forma di fosfato primario ho applicata la formula: $[HA] = \frac{[H^\cdot]}{K + [H^\cdot]}$ in cui [HA] indica la concentrazione dell'acido non dissociato (fosfato monosodico), $[H^\cdot]$ la concentrazione degli idrogenioni sperimentalmente trovata, e K la costante di dissociazione (2.10^{-7}) del fosfato primario. Questa formula si ricava direttamente dalla formula di diluizione dell'Ostwald: $[H^\cdot][A'] = K[HA]$, (che è naturalmente valida anche quando alla massa attiva degli $H^\cdot$ concorrono altri acidi oltre quello considerato) quando si pone $[A'] + [HA] = 1$ Essa non tien conto del grado di dissociazione dell'acido (fosfato primario) e del sale rispettivo (fosfato secondario), ma ciò è in realtà per la urina trascurabile, trovandosi in essa i fosfati a tale concentrazione da poter essere praticamente considerati come del tutto dissociati.

Dai dati riferiti risulta che la concentrazione degli idrogenioni oscilla nelle urine da me esaminate da un massimo di $82,6 \times 10^{-7}$ a un minimo di 2×10^{-7} grammi equivalenti per litro.

Questi dati confermano pienamente quelli di von Rhorer (1) di Höber-Jankowsky (2), e di Ringer (3), sono alquanto più elevati di quelli del Foà (4) e dell'Henderson (5), questi ultimi ottenuti per altro col metodo degli indicatori.

Da tutti i dati risulta per altro indubitato che la reazione delle urine varia moltissimo, e non solo nei diversi individui, ma anche nello stesso individuo nelle varie ore del giorno, così che in realtà, a differenza di quello che accade pel sangue e per gli altri liquidi interni dell'organismo, non è possibile per l'urina stabilire una reazione media. Nè queste notevoli variazioni appaiono strane quando si pensi che è appunto, in gran parte, grazie alla capacità dell'organismo di modificare in ogni momento la intensità della eliminazione di acidi attraverso il rene, che esso può serbare nel suo interno una reazione costante. La formazione dell'urina rappresenta perciò uno dei fattori più importanti nella regolazione della reazione interna dell'organismo, come nella regolazione della pressione osmotica.

Interessante è il paragone fra i valori di acidità potenziale e la concentrazione degli idrogenioni. Nella seguente tabella (Tab. II) i valori della concentrazione degli idrogenioni $[H^{\cdot}]$ sono disposti in ordine crescente. A sinistra sono segnati i corrispondenti valori di acidità potenziali (esprimenti i gr. eq. per litro di alcali dovuti aggiungere alle singole urine per portarle tutte alla stessa reazione corrispondente a $C_H = 1.10^{-9}$). A destra sono segnati per ogni urina i rapporti fra i rispettivi valori di acidità e di alcalinità potenziale (l'alcalinità potenziale esprime i gr. eq. per litro di acido dovuto aggiungere alle singole urine per portarle alla stessa reazione corrispondente a $C_H = 2.10^{-4}$).

(1) L. von Rhorer, *Die Bestimmung der Harnaciditat auf elektrometrischen Wege.* Pflüg. Arch., LXXXVI, 586, 1901.

(2) R. Höber, *Die Aciditat des Harns vom Standpunkt der Ionenlehre.* Hofm. Beitr., III, 525, 1903.

(3) W. E. Ringer, *Zur Aciditat des Harns.* Zeitschr. f. physiol. Chemie, LX, 341, 1909.

(4) C. Foà, *La reazione dei liquidi dell'organismo determinata col metodo elettrometrico.* Arch. di Fisiol., III, 369, 1906.

(5) L. J. Henderson, *Zur Kenntnis des Ionengleichgewichts im Organismus. III Messungen der normalen Harnacidität.* Bioch. Zeitschr., XXIV, 40, 1910.

TABELLA II.

Urina	Acidità potenziale	$[H^{\cdot}] . 10^7$	$\frac{\text{Acidità potenziale}}{\text{Alcalinità potenziale}}$
V	0,031	2	0,90
III	0,030	2,6	0,94
IX	0,044	11,3	1
IV	0,055	12,5	1
VII	0,052	29,6	1,7
VI	0,054	36,4	1,5
I	0,032	51,8	2,4
II	0,047	82,6	2,6

Uno sguardo a tale tabella mostra subito come non esista alcuna relazione tra la concentrazione degli idrogenioni e l'acidità potenziale dell'urina. Basta esaminare, ad esempio, l'urina II e IV. Quest'ultima con un'acidità potenziale sensibilmente più elevata, ha una concentrazione d'idrogenioni 7 volte più piccola che l'urina II.

Una relazione invece è manifesta tra la concentrazione degli idrogenioni e il rapporto fra acidità e alcalinità potenziale.

La causa di tale relazione appare chiara se si paragona l'urina a una semplice soluzione diluita di fosfato monosodico e bisodico. Per tale soluzione infatti è noto come, variando il rapporto fra fosfato acido e basico, varî la concentrazione degli idrogenioni; sicchè è possibile dalla conoscenza della concentrazione del fosfato acido e di quella del fosfato basico, o anche solo del loro rapporto, ricavare direttamente quella della concentrazione degli $H^{\cdot}$. E poichè la concentrazione dei due fosfati, primario e secondario, si può facilmente determinare mediante la doppia titolazione fissando come reazioni estreme quelle corrispondenti alle reazioni proprie del fosfato monosodico e bisodico, per tale sistema la doppia titolazione dà indirettamente la concentrazione degli $H^{\cdot}$.

Per l'urina invece, in cui si trovano disciolti varî acidi e basi deboli, la doppia titolazione comunque eseguita non dà mai il rapporto esatto dei due fosfati, per essa perciò la relazione fra la concentrazione degli idrogenioni e il rapporto $\frac{\text{acidità potenziale}}{\text{alcalinità potenziale}}$, sebbene della stessa natura che nella soluzione di fosfati, è certamente più complicata ed irregolare.

Ma basta notare l'esistenza di tale relazione per affermare la superiorità della doppia titolazione sulla titolazione semplice. Quest'ultima infatti

mentre non esprime affatto la concentrazione degli acidi liberi nell'urina [1], non dà neppure alcuna cognizione della sua reazione; la doppia titolazione invece, col rapporto che se ne ricava, quando sia applicata per diverse urine entro gli stessi limiti di reazione, permette se non la conoscenza della concentrazione assoluta degli $H^{\cdot}$, almeno una conoscenza relativa, in quanto che rende possibile apprezzare se un'urina è più o meno acida di un'altra.

Inoltre è chiaro come nella soluzione acquosa di fosfati gli equivalenti acidi e basici richiesti per la titolazione del fosfato secondario e del primario esprimendo rispettivamente la concentrazione molecolare dei due sali, la loro somma esprima senz'altro la concentrazione molecolare complessiva dell'acido fosforico.

Per l'urina, poichè il suo potere alcali- e acidofissatore non è determinato soltanto dai fosfati, ma anche da altri acidi e basi deboli, non è già da attendersi una condizione analoga. Il potere neutralizzatore dell'urina deve essere maggiore di quello di una soluzione di fosfati considerati alla stessa concentrazione che nell'urina; ma esiste fra questi due poteri neutralizzatori un rapporto costante, così che sia possibile anche per l'urina dalla conoscenza del suo potere neutralizzatore desumere quella della concentrazione dei fosfati?

Per rispondere a questa domanda ho calcolato sui miei dati sperimentali per ogni urina quanto del suo potere neutralizzatore spetta ai fosfati [2], e ho stabilito il rapporto fra il potere neutralizzatore dell'urina sperimentalmente trovato e quello di una soluzione di acido fosforico alla stessa concentrazione che esso ha nell'urina considerata (vedi Tabella I).

Orbene questo rapporto sebbene non presenti grandi variazioni (oscilla fra 3,1 e 4,4) tuttavia non è costante, sicchè bisogna concludere che per l'urina fra potere neutralizzatore e concentrazione dell'acido fosforico non esiste un rapporto costante. Ed è logico che sia così perchè la costanza del rapporto considerato significherebbe costanza del rapporto fra acido fosforico e tutti gli altri acidi e basi deboli dell'urina, il che anche a priori non è ammissibile, essendo l'eliminazione dell'acido fosforico, e quella dell'acido urico ad esempio, perfettamente indipendenti l'una dall'altra.

Ma dal punto di vista pratico, a prescindere dalla questione se la determinazione del potere neutralizzatore possa valere a dare un concetto al-

(1) Cfr. a tale proposito: F. Bottazzi, in C. Neuberg, *Der Harn* etc., Berlin, 1911, pp. 1584 e seg.

(2) Per questo calcolo ho applicata la formula seguente:

$$x = \frac{2.10^{-4}}{2.10^{-7} + 2.10^{-4}} - \frac{1.10^{-9}}{2.10^{-7} + 1.10^{-9}}$$

in cui x indica la variazione dell'anione quando un acido la cui costante di dissociazione K', è come per il fosfato monosodico, 2.10^{-7}, passa dalla reazione 2.10^{-4} all'altra 1.10^{-9}. (Cfr. Henderson, Ergebnisse d. Physiol., VIII, 1909, 254).

meno approssimato della concentrazione dei fosfati, è indubitato che quando essa venga associata alla ricerca quantitativa dell'acido fosforico, dà un'idea abbastanza esatta della concentrazione complessiva di tutti gli altri componenti dell'urina capaci di fissare acidi o basi, essendo manifesto che tanto maggiore è la concentrazione di essi, quanto più elevato è il rapporto fra il potere neutralizzatore dell'urina e quello di una soluzione di acido fosforico alla stessa concentrazione che nell'urina.

Fissato, ad esempio, che tale rapporto oscilli nelle urine d'individui sani fra 3 e 4, è chiaro come ad ogni variazione di esso debbano corrispondere o variazioni abnormi nella concentrazione degli acidi e delle basi deboli che, all'infuori dell'acido fosforico, sono normalmente contenuti nell'urina, oppure la presenza in essa di corpi che non sono fra i suoi costituenti normali.

Da tutte queste considerazioni risulta evidente con quanto vantaggio il metodo della doppia titolazione, pure essendo di semplicissima applicazione, sostituirebbe nella pratica medica ordinaria il metodo della titolazione semplice contro la fenolftaleina.

Ma il fatto più interessante che vien fuori dalla determinazione del potere neutralizzatore dell'urina, è che di esso solo un quarto (circa) spetta ai fosfati.

Per quanto a priori prevedibile che il potere neutralizzatore dell'urina fosse maggiore di quello di una corrispondente soluzione di acido fosforico, tuttavia meraviglia un rapporto così elevato. Ciò induce a un più minuto esame del potere neutralizzatore.

Date le reazioni estreme entro cui esso potere è stato determinato, dalla applicazione del teorema di d'Agostino [1], si deduce che maggior potere neutralizzatore spetta agli acidi la cui costante di dissociazione è più vicina a $4 . 10^{-7}$, e alle basi, la cui costante è più vicina a $1,4 . 10^{-8}$.

Gli acidi che perciò si trovano nelle migliori condizioni sono il fosfato monosodico ($K = 2 \times 10^{-7}$) e l'acido carbonico ($K = 3 . 10^{-7}$). Il primo non riesce a spiegare che circa $^1/_4$ del potere neutralizzatore dell'urina, il secondo, data la sua piccola concentrazione, è certamente di gran lunga meno efficace. Altri corpi debbono perciò concorrere a determinare il potere neutralizzatore dell'urina.

[1] E. d'Agostino (*De l'équilibre entre les bases et les acides de l'organisme.* Arch. intern. de Physiol., XI, 38, 1911), ha teoricamente dimostrato, e su dati sperimentali dell'Henderson confermato, che il massimo di potere neutralizzatore nel passare dalla concentrazione degli idrogenioni a all'altra b, è posseduta da quell'acido la cui costante di dissociazione K_a è eguale alla media geometrica delle due reazioni: $K_a = \sqrt{a\ b}$. E per passare dalla concentrazione degli idrossilioni a_1 all'altra b_1 il massimo potere neutralizzatore possiede la base la cui costante di dissociazione K_b è eguale alla media geometrica delle due reazioni: $K_b = \sqrt{a_1\ b_1}$

Alla reazione corrispondente a $C_H = 2 . 10^{-4}$, reazione a cui furono portate tutte le urine esaminate, quasi tutto l'acido urico, e parte di altri acidi più forti (come l'acetacetico, il β-ossibutirrico, l'ippurico) possono esistere allo stato di acidi liberi, essi quindi concorrono alla fissazione di alcali, quando l'urina viene portata alla reazione corrispondente a $C_H = 1 . 10^{-9}$.

Ma già nell'urina col suo grado normale di acidità acido urico e altri acidi anche un po' più forti possono esistere allo stato di acidi liberi, e quindi essi, anche nell'ordinario procedimento titrimetrico dell'urina, intervengono, e concorrono alla fissazione dell'alcali. Ed è così che si spiega il fatto già osservato da Dreser [1], che l'acidità potenziale dell'urina è notevolmente maggiore di quella corrispondente a una soluzione equimolecolare di fosfato, anche se questo venga considerato esistente nell'urina esclusivamente sotto forma di fosfato primario.

Che se una più minuta indagine mostrasse, come risulta da calcoli approssimativi da me fatti, che la somma dei poteri neutralizzatori degli acidi conosciuti nell'urina, è ancora inferiore al potere neutralizzatore della urina in toto, bisognerebbe concludere, o che nell'urina esistono altri acidi e basi deboli oltre quelli più ordinariamente considerati dalla chimica analitica, o che molte delle sostanze ordinariamente considerate come anelettroliti, siano invece degli elettroliti capaci di fissare acido o base, e che perciò essi in misura più o meno notevole, partecipino al potere neutralizzatore dell'urina stessa.

Conclusioni.

Le riferite ricerche permettono perciò di trarre le seguenti conclusioni:

1° L'urina umana ha in condizioni fisiologiche reazione acida. L'acidità varia per altro moltissimo da individuo a individuo, e nello stesso individuo nelle varie ore del giorno.

2° La titrimetria dell'urina, che, eseguita col solito metodo della semplice titolazione contro fenolftaleina, è assolutamente priva di ogni significato pratico e teorico, quando venga praticata col sistema della doppia titolazione, titolando l'urina come un acido contro la fenolftaleina (o qualsiasi altro indicatore alcalino), e come una base contro il metilarancio (o qualsiasi altro indicatore acido) fornisce dei valori importanti per la conoscenza della costituzione chimico-fisica dell'urina.

Esiste infatti fra il rapporto $\frac{\text{acidità potenziale}}{\text{alcalinità potenziale}}$ e la concentrazione degli idrogenoni, una relazione costante nel senso che quanto più esso è elevato tanto maggiore è la concentrazione degli $H^{\cdot}$. La somma inoltre dell'acidità e alcalinità potenziale (potere neutralizzatore) può nelle urine normali fornire

[1] H. Dreser, *Ueber Harnazidität*, Beitr. z. chem. Physiol. u. Path., VI, 177, 1905.

un concetto, per quanto approssimato, della concentrazione dei fosfati; e quando questi vengano direttamente determinati, il rapporto fra il potere neutralizzatore dell'urina (valore sperimentalmente trovato), e quello di una soluzione d'acido fosforico alla stessa concentrazione che nell'urina (valore calcolato) costituisce un elemento per la valutazione della concentrazione complessiva degli altri acidi e basi dell'urina.

3° Il potere neutralizzatore dell'urina è notevolmente (circa 4 volte) più elevato di quello di una soluzione di fosfati considerati alla stessa concentrazione che nell'urina. Ciò dipende dal fatto della presenza di altri acidi liberi nell'urina, e probabilmente anche dalla presenza in essa di sostanze ordinariamente considerate come anelettroliti, e che potrebbero invece essere degli elettroliti debolissimi, forse con caratteri anfoteri.

Chimica. — *Ricerche sui seleniti asimmetrici.* Nota di L. Marino e V. Squintani [1], presentata dal Socio R. Nasini.

Per azione dell'acido selenioso sul biossido di piombo uno di noi [2] ottenne un sale $Pb_2 Se_2 O_7$ che per le considerazioni allora esposte doveva ritenersi come derivante dall'acido selenioso asimmetrico.

È questo l'unico dato sperimentale che autorizza a ritenere come probabile la formola tautomera asimmetrica per l'acido selenioso, se si prescinde dalla incidentale osservazione di E. Divers e S. Hada [3] i quali avendo ottenuto etilselenito di ammonio da ammoniaca alcoolica e soluzione alcoolica di anidride seleniosa accennarono che il loro composto per il modo di formazione e per le proprietà rassomigliava all'etilsolfito di ammonio di costituzione solfonica.

Poichè nel caso dell'acido selenioso la forma stabile è quella simmetrica ci sembra che altri dati sull'esistenza dei derivati della nuova forma tautomera si posson solo ottenere dallo studio di quei composti del selenio nei quali esiste preformato il gruppo $Se O_2$.

Allo scopo quindi di proseguire in questa direzione la nostra ricerca abbiamo fatto reagire l'anidride seleniosa sulla piperidina, ed abbiamo ottenuto un nuovo composto che si presta come prodotto di partenza, alla formazione di altri, nei quali date le ricerche finora eseguite sembra che il gruppo selenonico non sia affatto modificato.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Pisa.
(2) L. Marino, Atti R. Accad. Lincei, 1908.
(3) E. Divers e S. Hada, Journ. of Chem. Soc. Trans, LXXV, 537, 539.

Preparazione del composto $C_5H_{10}NH.SeO_2$.

Quando l'anidride seleniosa si aggiunge alla piperidina in assenza completa di acqua e di altri solventi, si ha una assai energica reazione durante la quale la massa resinifica e si precipita selenio rosso. È conveniente quindi procedere nel modo seguente:

Disciolti 10 gr. di piperidina purissima in 20-25 cc. di benzolo anidro, si aggiungono dopo raffreddamento con ghiaccio gr. 10 di anidride seleniosa sublimata di recente e perfettamente secca, agitando a brevi intervalli fino a che l'anidride non sia completamente scomparsa. Incomincia subito a formarsi una massa cristallina voluminosa la quale benchè deposta nel fondo lascia vedere nettamente quando la reazione deve considerarsi finita.

Il liquido sovrastante si colora dopo varie ore in rosso rubino per traccie di selenio che restano disciolte nel benzolo e tanto più quanto maggiori sono le traccie di acqua che si trovano presenti. Ad evitare quindi una riduzione è necessario che la piperidina oltre ad essere purissima, sia lasciata sul sodio per qualche ora e che l'anidride seleniosa, la quale com'è noto è molto igroscopica, venga sublimata con precauzioni speciali affine di assicurarne la perfetta secchezza. Ottenuta per azione dell'acido nitrico sul selenio purissimo l'anidride si scalda nell'apparecchio a sublimazione prima lentamente fino ad eliminazione completa dell'acido nitrico e poi da ultimo più fortemente in corrente di ossigeno. Compiuta la sublimazione si fa passare direttamente una certa quantità di prodotto nel recipiente ben secco ove deve reagire e rapidamente si pesa. Per aggiunta della quantità equimolecolare di piperidina la reazione incomincia subito e in 8-10 ore è completa.

Si ottiene in definitiva una massa cristallina incolora, la quale, lavata per decantazione con benzolo anidro per togliere l'eccesso di piperidina, si raccoglie rapidamente su filtro, e dopo eliminazione del benzolo con etere di petrolio anidro si fa essiccare nel vuoto sull'anidride fosforica. In assenza di traccie di acqua la massa cristallina è perfettamente bianca altrimenti diviene rossiccia per traccie trascurabili di selenio rosso.

Essa è in sommo grado igroscopica ed in presenza di traccie di acqua si ottiene un liquido oleoso che solo in piccolissima parte cristallizza per aggiunta di benzolo anidro e per temperature inferiori a 0°. L'eccesso di piperidina non nuoce e per quanto risulta dalle esperienze finora eseguite il sale deposto ha sempre la stessa composizione.

Per l'analisi si dosò il selenio precipitandolo dalla soluzione cloridrica con idrazina, il carbonio e idrogeno bruciando la sostanza con cromato di piombo e l'azoto mescolandola con ossido di rame.

Si ebbero così i seguenti valori:

I gr. 0,427 di sostanza diedero di CO_2 gr. 0,4472 e di H_2O gr. 0,2479 (trovato C $\%$ = 28,56 $\%$ = 6,44);

II gr. 0,4188 di sostanza diedero di N cc. 24,03 (a 0° e 760°) (trovato N % = 7,17);

III gr. 0,5153 di sostanza diedero di Se gr. 0,1945 (trov. Se % = 37,76).

I valori trovati si allontanano alquanto dai valori calcolati per la formula $C_5H_{10}NH.SeO_2$, ma la differenza è dovuta esclusivamente, come risulta dalla costante corrispondenza dei rapporti in numerose analisi, a traccie di acqua che sono inevitabili data la grandissima igroscopicità. Infatti il rapporto tra carbonio e idrogeno è quello dato dalla formola, se si tien conto dell'acqua assorbita, deducibile dalla differenza fra l'idrogeno calcolato e quello trovato. Analogamente i valori per il selenio e l'azoto si corrispondono perfettamente se s'introduce la suddetta correzione.

Per le analisi qui riportate, importando l'acqua il 7,2 % si dedurrebbe dai valori ottenuti:

	Calcolato % per $C_5H_{10}NH.SeO_2$	Trovato % I	II	III
C	30,57	30,71	—	—
H	5,60	5,60	—	—
N	7,15	—	7,17	—
Se	40,35	—	—	40,69

La sostanza fonde a 70-71° (non corr.); ma traccie di acqua possono abbassare il p. f. fino a 64-65°. Fonde in un liquido limpido da cui per raffreddamento cristallizza il composto inalterato.

Insolubile in etere, etere di petrolio, benzolo, è solubilissimo in alcool etilico e metilico, acetone. Dalla soluzione in questi solventi si depone lentissimamente selenio rosso, specie se assorbono acqua.

Per ebollizione con alcali distilla piperidina. La soluzione acquosa o alcoolica dà tutte le reazioni dell'acido selenioso.

Un prodotto analogo otteneva per il biossido di zolfo Michaelis [1] lasciando all'aria la tionilpiperidina, ottenuta per azione di cloruro di tionile sulla piperidina, ovvero per azione di gas solforoso sulla soluzione eterea di piperidina prodotto che egli considerava come analogo all'acido tionamminico $NH_2.SO_2H$ [2], lasciando però indecisa la questione se il gruppo SO_2 è il residuo dell'acido solforoso simmetrico (SO-O) ovvero dell'asimmetrico (= Se O_2).

Siccome Schumann [3] ammise che per azione dell'anidride solforosa sull'ammoniaca secca si possano ottenere i tre composti $(NH_3)_2SO_2$, $NH_3.SO_2$,

[1] Michaelis, Berl. Ber., 28, I, 1015.

[2] Michaelis, Ann. der Chem. *274*, 182; Schiff, Ibid., *140*, 126.

[3] Schumann, Zeitsch. f. anorg. Chem. XXIII, 43 (1900).

$(NH_3)_4(SO_2)_3$ secondo che prevale l'eccesso di una o dell'altra delle due sostanze; e siccome Divers [1] ritenne che nella reazione primaria si formi solo l'amido solfito di ammonio $NH_2SO_2.NH_4$ da cui gli altri due provengono per decomposizione spontanea abbiamo tentato di modificare le condizioni sperimentali in modo da assicurarci se il prodotto della reazione primaria poteva nel caso nostro esser diverso. Con replicate esperienze abbiamo potuto convincerci che esso è formato sempre da $C_5H_{10}NH\,SeO_2$ e non da $(C_5H_{10}NH)_2SeO_2$.

Come abbiamo detto il composto è solubilissimo negli alcooli e si origina molto probabilmente in soluzione l'alchilselenito di piperidonio con struttura asimmetrica. Infatti la soluzione metilalcoolica mostra una conducibilità specifica assai elevata di fronte alla minima conducibilità specifica delle soluzione alcooliche di piperidina e di SeO_2. Diciamo poi molto probabilmente perchè impiegando come abbiamo fatto noi la piperidina in luogo dell'ammoniaca non si giunge come in quest'ultimo caso a separare il composto corrispondente all'etilselenito di ammonio, ma si ottiene invece il prodotto di semplice condensazione $C_5H_{10}NH.SeO_2$.

Se questo si scioglie infatti nella minor quantità possibile di alcool metilico o etilico anidro e alla soluzione raffreddata a $-10°$ aggiungiamo etere anidro si depone lentamente una massa cristallina incolora, che lavata con altro etere anidro allo scopo di eliminare l'eccesso di alcool e fatta seccare nel vuoto su anidride fosforica, risulta all'analisi identica per composizione a quella depostasi dalla soluzione benzolica.

Difatti gr. 0,5316 diedero di Se gr. 0,2050 (determinato nel solito modo). Da qui si ha

Calcolato per			Trovato
	$(C_5H_{10}NH)_2SeO_2$	$C_5H_{10}NH.SeO_2$	
Se % =	28,15	40,35	Se % 38,56

La differenza è esclusivamente dovuta anche qui alla straordinaria igroscopicità del composto.

Da questo risultato analitico non si può però dedurne l'assenza dell'alchilselenito in soluzione, giacchè potrebbe darsi benissimo che la precipitazione del composto $C_5H_{10}NH.SeO_2$ per aggiunta di etere anidro sia da ascriversi alla differente solubilità dei due composti. Originandosi l'uno dall'altro per aggiunta di alcool, si hanno fenomeni di equilibrio e la massa di alcool sposta in un senso o nell'altro la reazione. Noi abbiamo cercato di dimostrare in qualche modo l'esistenza di questo alchilselenito di piperidonio e tentammo di ottenere per doppia decomposizione il corrispondente alchilselenito di zinco.

[1] Divers e Masataka Ogawa, Journ. of Chem. Soc. 77. 327.

Mescolavamo a questo scopo soluzioni doppio normali in alcool metilico o etilico anidri del composto $C_5H_{10}NHSeO_2$ con soluzioni alcooliche normali di cloruro di zinco. Il precipitato bianco polverulento formatosi risultò esser del selenito di zinco.

Gr. 0,90 di sostanza diedero di Se gr. 0,3681 e di ZnO gr. 0,7326 da cui si ha

	Calcolato per $ZnSeO_3$	Trovato
Se %	41,12	40,90
Zn	33,95	33,63

Evidentemente l'alcool deve prender parte alla reazione; siccome però i rendimenti non sono quantitativi si può supporre che il selenito di zinco non sia il prodotto di una reazione primaria ma provenga invece dalla scissione di qualche complesso instabile e forse anche dallo stesso etilselenito di zinco.

Il nucleo della piperidina non viene alterato quando il composto si scioglie in alcool. Facendo infatti agire la soluzione metilalcoolica di cloruro di platino con la soluzione metilalcoolica del nostro prodotto, si depone una massa di cristalli aghiformi che lavati con alcool assoluto e ricristallizzati dall'acqua fondono a 197-198°.

All'analisi si ebbero valori che conducono alla formola del cloroplatinato di piperidina $(C_5H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$

	C	H	N	Pt	Cl
Calcolato %	20,68	4,13	4,83	33,68	36,68
Trovato	20,33	4,44	4,90	33,83	36,33

Sebbene le difficoltà sperimentali incontrate non ci abbiano finora permesso di mostrare se un nuovo acido dalla reazione con cloruro di platino si origina, essendo il prodotto molto instabile, siamo pur nondimeno riusciti a limitarne la decomposizione per cui sarà ora possibile proseguirne lo studio.

Con varie altre sostanze contenenti il gruppo $>NH$ si hanno analoghe condensazioni e queste sono per alcuni aggruppamenti caratteristiche, continueremo quindi in questo senso la ricerca: allo scopo di mettere in evidenza le nuove relazioni fra questi composti del selenio e la serie già nota dei corrispondenti derivati dello zolfo.

Chimica agraria. — *Esperienze di fabbricazione industriale di formaggio di grana con latte trasportato e centrifugato.* Nota del dott. Emilio Soncini, presentata dal Socio A. Menozzi.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

MEMORIE
DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

C. Fossa-Mancini. *Studio critico sulla teoria di Poynting.* Presentata dal Segretario.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente dà il triste annuncio della morte del Socio nazionale prof. Giorgio Spezia, avvenuta il 10 novembre 1911 in Torino. Apparteneva il defunto all'Accademia come Corrispondente, per la Mineralogia, sino dal 14 novembre 1882, e come Socio dal 28 agosto 1901.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario Millosevich presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle inviate dai Soci Taramelli e Parona, Venturi, Pascal, Reina, Di Legge, e dai signori Safarik, Hartwig; fa inoltre particolare menzione delle *Opere scelte di Amedeo Avogadro*, pubblicate dalla R. Accademia delle scienze di Torino, di alcune pubblicazioni del Magistrato delle acque, del vol. III delle *Opere di Emanuele Swedenborg*; e a nome del P. Hagen presenta alcune Memorie della Specola Vaticana riguardanti specialmente la rotazione della terra, e le prove meccaniche di quella.

Il Socio Volterra fa omaggio dei primi due volumi delle *Opere matematiche del marchese G. C. de' Toschi di Fagnano* pubblicati sotto gli auspicî della Società italiana pel progresso delle scienze; lo stesso Socio discorre a lungo di questa pubblicazione, mostrando l'importanza e l'interesse che le opere sopra indicate presentano per la storia e pel progresso delle matematiche.

Il Socio Marchiafava offre una copia di un lavoro a stampa, suo e dei dottori Bignami e Nazari, *Sul sistema di degenerazione delle commessure cerebrali nell'alcolismo cronico.*

CORRISPONDENZA

Il Presidente BLASERNA comunica il seguente telegramma di ringraziamento fattogli trasmettere da S. M. la REGINA MADRE, in risposta a quello di augurî pel Suo genetliaco ricevuto dall'Accademia.

Senatore prof. BLASERNA, Presidente della R. Accademia dei Lincei — Roma.

Sua Maestà la Regina Madre ha avuto molto cari gli affettuosi gentili augurî di cui Ella rendevasi interprete odierna fausta ricorrenza; da parte di Sua Maestà sono lieta porgere a V. S. e componenti cotesta Accademia ringraziamenti vivissimi.

La Dama d'Onore: MARCHESA DI VILLAMARINA.

E. M.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 3 dicembre 1911.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

(*Segue in terza pagina*)

(*) Questa Nota verrà pubblicata in un prossimo fascicolo.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 17 dicemre 1911.* **N. 12.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DI LINCEI

ANNO CCCVIII

1911

SERIE QUIN A

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche naturali.

Seduta del 17 dicembre 19.

Volume XX.° — Fascico 12°
e Indice del volum

2° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA I LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUC

1911

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei · qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell' art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all' autore. - *d*) Colla semplice proposta dell' invio della Memoria agli Archivi dell' Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell' ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L' Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

// RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 17 dicembre 1911.

F. D' Ovidio Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Azioni chimiche della luce.* Nota XXI del Socio G. Ciamician e di P. Silber.

Autoossidazioni I.

Da noi e da altri è stato più volte accertato che la presenza di ossigeno può esercitare una notevole influenza sulle trasformazioni fotochimiche dei composti organici: in questi ultimi anni abbiamo fatto una serie di esperienze in proposito, una parte delle quali forma l'oggetto della presente Nota.

Idrocarburi aromatici.

È stato osservato da Max Weger [1] che alcuni idrocarburi aromatici, esposti alla luce in presenza di ossigeno ed acqua, acquistano reazione acida, ma non è a nostra cognizione che su questo argomento siano state fatte ricerche sistematiche ed esaurienti.

Noi abbiamo operato in matracci o in grandi bottiglie di vetro senza colore, i primi chiusi alla lampada, le seconde munite di turacciolo a tubo affilato e masticate, in cui erano contenute le sostanze in presenza di acqua e di una conveniente quantità di ossigeno. Dopo l'insolazione questo era in gran parte scomparso, per cui, nell'aprire i recipienti, si notava un'aspirazione.

[1] Berichte, 36, 309 (1903).

Gli idrocarburi esaminati furono il toluolo, i tre xiloli ed il cimene, che si ossidarono, dando i relativi acidi carbossilici come anderemo ora esponendo.

Toluolo. — In tre bottiglie da 4-5 litri piene di ossigeno, vennero esposti in ciascuna 20 gr. di toluolo con 20 gr. d'acqua dal 24 ottobre 1910, al 19 ottobre 1911. Alla fine dell'esposizione il liquido era ingiallito ed in due bottiglie si notava la presenza di una massa cristallina. Aprendo il tubetto affilato, si ebbe forte aspirazione. Il contenuto delle tre bottiglie ha nella parte acquosa forte reazione acida venne però neutralizzato con carbonato sodico ed indi estratto con etere in un apparecchio a rotazione.

Nella soluzione eterea passa il toluolo rimasto inalterato ed, in piccola quantità, l'*aldeide benzoica* formatasi nell'autossidazione. Quest'ultima venne riconosciuta, nelle porzioni che passavano sopra i 115°, per mezzo della reazione di Angeli e Rimini. Ottenemmo l'*acido benzidrossammico*, dal punto di fusione 128°. Rimini l'ebbe col punto di fusione 131-132° [1].

Il liquido alcalino, esaurito con l'etere, era colorato in giallo-bruno; acidificato con acido solforico, si intorbidò. Venne estratto nuovamente con etere, e dètte un residuo cristallino, che aveva un forte odore di acido formico; il prodotto solido non era altro che *acido benzoico*: convenientemente purificato, fondeva a 119°.

Analisi:

Trovato		Calcolato per $C_7H_6O_2$	
C 68,48	H 5,12	C 68,84	H 4,91

Da 60 gr. di toluolo se ne ebbero 9,4, ciò che corrisponde ad un rendimento del 12 %.

Xiloli. — Il trattamento fu per tutti e tre lo stesso. Il prodotto neutralizzato con carbonato sodico venne esaurito con etere; l'estratto etereo distillato frazionatamente e saggiato con la reazione di Angeli e Rimini. In tutti e tre i casi si ebbe risultato positivo; ma per la scarsa quantità delle aldeidi prodottesi, non potemmo analizzare i relativi acidi idrossammici. Il liquido alcalino colorato in bruno, e maggiormente quello proveniente da l'orto-xilolo, acidificato e nuovamente estratto con etere, dètte gli acidi carbossilici greggi, che furono distillati in corrente di vapore. Si notò sempre la presenza di acido formico.

Paraxilolo. — In 5 bottiglie da 5 litri, riempite di ossigeno, contenenti ciascuna 8 gr. di *p*-xilolo e 100 d'acqua, si fece l'esposizione dal 10 aprile al 17 ottobre. Già dopo un mese notavasi la formazione di una massa bianca cristallina, che andò lentamente aumentando. Nell'aprire le bottiglie, si avvertì una forte aspirazione.

[1] Gazzetta chimica, 31, II, 87.

Gli acidi greggi ottenuti nel modo sopraindicato, pesavano 19 gr., corrispondenti ad un rendimento del 37 %. Nella distillazione col vapore acqueo passò una sostanza cristallina, che, purificata dall'acqua, fondeva a 181°. È l'*acido paratoluico*, $C_6H_4CH_3COOH$, che cristallizza in aghetti bianchi e fonde, secondo Fischli, a 180° (1).

Analisi:

Trovato		Calcolato per $C_8H_8O_2$	
C 70,55	H 5,91	C 70,59	H 5,89

Il residuo della distillazione depone della resina e poi, liberato da questa per raffreddamento, dei cristalli: essi sono in parte solubili nell'etere, acido *p*-toluico, in parte insolubili. Questi ultimi sublimano senza fondere e sono costituiti da *acido tereftalico*, ma in quantità insufficiente per l'analisi.

Metaxilolo. — Furono esposte all'insolazione due grandi bottiglie da 13 litri, ciascuna con 20 gr. di metaxilolo e 200 di acqua, dal 10 aprile al 25 ottobre. Anche in questo caso si era formata una massa cristallina, nuotante in un liquido giallastro. L'aspirazione era, anche questa volta, notevole.

Gli acidi greggi ottenuti, 15,9 gr. da 40 di *m*-xilolo, rappresentavano un rendimento del 31 %. Per distillazione col vapore si ottenne l'*acido metatoluico*, che, purificato dall'acqua, si presentò in prismi senza colore, dal punto di fusione 111°.

Analisi:

Trovato		Calcolato per $C_8H_8O_2$	
C 70,24	H 5,94	C 70,59	H 5,89

Dalle acque di distillazione da cui si separarono i cristalli dall'acido metatoluico si ebbe, per estrazione con etere, una sostanza cristallina più fusibile, ma in quantità insufficiente per poterla riconoscere.

Il residuo della distillazione, liberato da piccole quantità di materia oleosa per filtrazione, deposita per raffreddamento una sostanza cristallina assai poco solubile anche nell'acqua bollente, da cui si ebbe in aghetti lunghi finissimi, che sublimavano senza fondere. L'analisi non ci dètte numeri sufficientemente esatti, ma non v'è dubbio che trattisi dell'*acido isoftalico*.

Ortoxilolo. — In due bottiglie da 13 litri, piene di ossigeno, vennero esposti all'insolazione, in ciascuna, 20 gr. di ortoxilolo e 200 di acqua, dal 10 aprile al 6 novembre. Il liquido, dopo l'insolazione, era colorato in bruno più intensamente che non nei casi precedenti, e conteneva in sospensione una massa cristallina. Aprendo le bottiglie al tubetto affilato, si notò forte aspirazione.

(1) Beilstein, II, pag. 1340.

Gli acidi greggi, ottenuti nel modo già indicato, pesavano 13,6 gr., corrispondenti ad un rendimento del 26,5 %. Il prodotto, colorato in rossastro, aveva un forte odore di acido formico. Per distillazione con vapore acqueo, si separarono diverse porzioni, ma tutte si dimostrarono identiche: purificandole dall'acqua bollente, si ebbero aghetti dal punto di fusione 107-108°. L'*acido ortotoluico* fonde, secondo gli autori, a 102° (1).

Analisi:

Trovato		Calcolato per $C_8H_8O_2$	
C 70,38	H 5,96	C 70,59	H 5,89

Il residuo della distillazione, liberato da un poco di materia oleosa, non conteneva che piccola quantità dello stesso acido; non potemmo dimostrare la presenza di acido ftalico.

Paracimolo. — Alla luce vennero esposte 5 bottiglie da 5 litri, piene di ossigeno, contenenti ciascuna 15 gr. di cimolo e 100 di acqua, dal 13 aprile al 13 novembre. Dopo l'insolazione, in due di esse si notava la presenza di una sostanza solida: nell'aprirle, si ebbe in tutte aspirazione.

Il prodotto, che era fortemente acido, venne neutralizzato con carbonato sodico ed agitato con etere. La soluzione eterea dètte un estratto oleoso, che venne distillato prima a pressione ordinaria e poi a pressione ridotta. La parte più volatile, fino a 200°, era formata da cimolo inalterato: quella raccolta nella distillazione nel vuoto (5 gr.) dètte la reazione delle aldeidi di Angeli e Rimini, ma la quantità dell'acido idrossammico ottenuto era anche questa volta insufficiente per un ulteriore esame.

Dalla soluzione alcalina si ebbe, acidificando con acido solforico ed estraendo con etere, un prodotto che aveva un forte odore d'acido formico: esso pesava 23,3 gr., corrispondenti ad un rendimento del 25,3 % del cimolo impiegato. L'ulteriore trattamento per la separazione dei diversi acidi che potevano essere presenti venne fatto anzitutto per distillazione con vapore frazionata. Il primo a passare fu l'*acido paracuminico*, $C_6H_4 . C_3H_7 . COOH$, che venne purificato dall'alcool diluito. Il nostro prodotto fondeva a 119°; Jacobsen dà il punto di fusione a 116°,5 (2). Si presentò in lunghi aghi bianchi.

Analisi:

Trovato		Calcolato per $C_{10}H_{12}O_2$	
C 72,84	H 7,31	C 73,17	H 7,31

La parte meno volatile del distillato era formata da una piccola quantità d'una sostanza cristallizzata in aghetti bianchi, dal punto di fusione 165°, che si mantenne costante anche dopo purificazione dall'alcool diluito. Il composto

(1) Beilstein, II, pag. 1329.

(2) Beilstein, II, pag. 1385.

fu riconosciuto identico all'*acido p-propenilbenzoico*, $C_6H_4 . C_3H_5 . COOH$, pel quale R. Meyer e Rosicki dànno il punto di fusione 160-161° (1).

Analisi:

Trovato		Calcolato per $C_{10}H_{10}O_2$	
C 74,39	H 6,23	C 74,07	H 6,17

Questo acido proviene assai probabilmente dall'ossipropilbenzoico, che abbiamo rinvenuto nella parte non volatile del prodotto dell'insolazione.

Il residuo della distillazione col vapore acqueo, venne filtrato a caldo per liberarlo dalla parte resinosa e poi scolorito con nero animale. Per concentrazione del liquido, si ebbe un deposito cristallino, che venne purificato dall'acqua. Siamo riusciti così a separare, in piccola quantità, una sostanza assai poco solubile, che fondeva a 208-209°, ma che era insufficiente per l'analisi; la parte più solubile era formata dal suaccennato *acido p-ossiisopropilbenzoico*, $(CH_3)_2C(OH) . C_6H_4 . COOH$. Il nostro prodotto, convenientemente purificato, fondeva a 156°, in corrispondenza col punto di fusione indicato da R. Meyer e Rosicki (2), 155-156°.

Analisi:

Trovato		Calcolato per $C_{10}H_{12}O_3$	
C 67,10	H 6,57	C 66,66	H 6,66

Accenneremo infine che in tutti i casi ora descritti non si ebbe, nelle esperienze di confronto fatte all'oscuro, nessun indizio di autoossidazione.

In relazione con le esperienze sugli idrocarburi aromatici, abbiamo fatto alcuni saggi coi corrispondenti derivati nitrici, ma abbiamo trovato che il *p-nitrotoluolo* e l'*o-nitrotoluolo* rimangono pressochè inalterati. Avviene una parziale resinificazione, ma non si formano che piccole traccie di acidi.

Anche il *fenantrene* non si autossida alla luce per dare il fenantrenchinone, come si sarebbe potuto credere.

Ci è grato per ultimo ricordare anche questa volta l'aiuto egregio che ci prestò il dott. Fedro Pirani.

(1) Liebigs Annalen, 219, pag. 270.
(2) Loc. cit., pag. 249.

Meccanica. — *Sulla teoria della gravitazione.* Nota di MAX ABRAHAM, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

In un lavoro recente A. Einstein [1] ha enunciato l'ipotesi, che la velocità della luce (c) dipenda dal potenziale di gravitazione (Φ). Nella Nota presente propongo una teoria della gravitazione, la quale, accordandosi col principio di relatività, giunge ad una relazione tra c e Φ equivalente in prima approssimazione a quella dell'Einstein. Questa teoria assegna alla densità dell'energia ed alla corrente di energia nel campo gravitazionale valori diversi da quelli finora ammessi.

Seguendo la rappresentazione di Minkowski [2] consideriamo

$$x\,,y\,,z \quad \text{ed} \quad u = il = ict$$

come coordinate di uno spazio a quattro dimensioni. La « densità di riposo » [2] ν sia uno scalare in questo spazio, e così pure il potenziale di gravitazione Φ. Essi siano collegati dall'equazione differenziale:

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Phi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2}+\frac{\partial^2\Phi}{\partial u^2}=4\pi\gamma\nu \tag{1}$$

(γ è la costante di gravitazione).

La « forza motrice » agente nel campo di gravità sulla massa unitaria sia eguale ed opposta al gradiente di Φ:

$$\mathrm{F} = -\operatorname{grad}\Phi\,, \tag{2}$$

cioè

$$\mathrm{F}_x = -\frac{\partial\Phi}{\partial x}\,,\quad \mathrm{F}_y = -\frac{\partial\Phi}{\partial y}\,,\quad \mathrm{F}_z = -\frac{\partial\Phi}{\partial z}\,,\quad \mathrm{F}_u = -\frac{\partial\Phi}{\partial u}\,. \tag{2a}$$

Secondo le (1) e (2), la gravitazione si propaga colla velocità della luce, come lo richiede il principio di relatività; però le *onde gravitazionali sono longitudinali*, le onde luminose invece trasversali.

Designino $\dot{x}\,\dot{y}\,\dot{z}\,\dot{u}$ le derivate prime delle coordinate di un punto materiale rispetto al suo « tempo proprio » [2] τ, cioè le componenti del vettore « velocità », e $\ddot{x}\,\ddot{y}\,\ddot{z}\,\ddot{u}$ le derivate seconde, le componenti del vettore « accelerazione ». Le *equazioni del moto* [3] sono:

$$\ddot{x} = \mathrm{F}_x \quad , \quad \ddot{y} = \mathrm{F}_y \quad , \quad \ddot{z} = \mathrm{F}_z \quad , \quad \ddot{u} = \mathrm{F}_u\,. \tag{3}$$

[1] A. Einstein, Annalen der Physik, 35, pag. 898 (1911).

[2] H. Minkowski, Göttinger Nachrichten, 1908, pag. 53.

[3] Se alla materia viene trasmessa energia di forma non meccanica, occorre modificare le equazioni del moto di Minkowski (vedi M. Abraham, Rendiconti del Circolo matematico di Palermo, XXX, 1910[2]). Ma nella Nota presente considereremo azioni puramente meccaniche.

Ora per le derivate prime vale la relazione identica:

$$\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2 + \dot{u}^2 = - c^2 , \tag{4}$$

cioè

$$l^2 \left\{ \left(\frac{dx}{dl}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dl}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dl}\right)^2 - 1 \right\} = - c^2$$

ossia, ponendo

$$\beta^2 = \left(\frac{dx}{dl}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dl}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dl}\right)^2 \quad , \quad k = \sqrt{1 - \beta^2} , \tag{4a}$$

$$\dot{l} = \frac{c}{\sqrt{1 - \beta^2}} = c k^{-1} . \tag{4b}$$

Derivando la (4) rispetto al tempo proprio, il Minkowski giunge alla « condizione di ortogonalità » tra i vettori velocità ed accelerazione. Però questa ortogonalità non ha più luogo, se c viene considerato come variabile; in questo caso invece dalla (4) deriva la relazione

$$\dot{x}\ddot{x} + \dot{y}\ddot{y} + \dot{z}\ddot{z} + \dot{u}\ddot{u} = - c \frac{dc}{d\tau} , \tag{5}$$

la quale sostituisce la condizione di ortogonalità. Introducendo nella (5), invece dell'accelerazione, la forza motrice (2), otteniamo

$$\dot{x} \frac{\partial \Phi}{\partial x} + \dot{y} \frac{\partial \Phi}{\partial y} + \dot{z} \frac{\partial \Phi}{\partial z} + \dot{u} \frac{\partial \Phi}{\partial u} = c \frac{dc}{d\tau} ,$$

ossia

$$\frac{d\Phi}{d\tau} = c \frac{dc}{d\tau} .$$

Integrando risulta

$$\frac{c^2}{2} - \frac{c_0^2}{2} = \Phi - \Phi_0 , \tag{6}$$

se c_0 è la velocità della luce nell'origine, dove il potenziale è Φ_0. Vale a dire: *L'incremento del semi-quadrato della velocità della luce è eguale all'incremento del potenziale di gravitazione.*

Questa relazione, che sussiste rigorosamente nella nostra teoria, può trascurando il quadrato del rapporto tra Φ e c^2 essere sostituita dalla formola dell' Einstein (loc. cit., pag. 906):

$$c = c_0 \left(1 + \frac{\Phi - \Phi_0}{c^2} \right) .$$

Però la (6) mette meglio in rilievo l' indipendenza dall'origine, la cui scelta fu arbitraria.

Giova confrontare la relazione ottenuta colla teoria emissiva della luce. Immaginiamo che da un corpo luminoso vengano emesse particelle moventisi secondo le leggi della meccanica del Galilei, e soggette alla gravità. Queste particelle subirebbero un incremento dell'energia cinetica, eguale al *decremento* dell'energia potenziale. Invece, secondo la (6), l'incremento della forza viva delle particelle è eguale all'*incremento* della loro energia potenziale, cioè eguale in valore, ma opposto in segno a quella calcolata in base alla teoria emissiva. Però la curvatura ([1]) dei raggi luminosi nel campo di gravità, che segue dalla (6) per il principio di Huygens, è identica a quella della traiettoria di tali particelle. È questa una delle molte analogie incomplete tra la teoria moderna dell'energia radiante e la teoria emissiva.

Studiamo il moto di un punto materiale di massa m, nel campo di gravità. Le tre prime delle equazioni di moto (3) dànno:

$$(7) \qquad m\frac{d\dot{x}}{d\tau} = -m\frac{\partial\Phi}{\partial x}\,, \quad m\frac{d\dot{y}}{d\tau} = -m\frac{\partial\Phi}{\partial y}\,, \quad m\frac{d\dot{z}}{d\tau} = -m\frac{\partial\Phi}{\partial z}\,.$$

Esse esprimono il teorema dell'impulso. L'ultima delle (3) invece:

$$(8) \qquad m\frac{d\dot{l}}{d\tau} = -m\,i\,\mathrm{F}_u = m\,i\frac{\partial\Phi}{\partial u} = m\frac{\partial\Phi}{\partial l}$$

esprime, nella meccanica di Minkowski, il teorema della forza viva. Se il campo di gravità dipende dalle coordinate x, y, z soltanto, e non dal tempo, si ottiene, moltiplicando la (8) per c, e tenendo conto della (4b):

$$(9) \qquad mc\frac{d}{d\tau}(ck^{-1}) = 0.$$

Ora il Minkowski, ritenendo c costante, interpreta $m(c^2k^{-1} - 1)$ come energia cinetica del punto materiale. Invece nella teoria attuale, che considera c come variabile, questo procedimento non sarebbe più valido. E pare impossibile assegnare all'energia del punto materiale un'espressione generale, il cui decremento sia esattamente eguale all'energia trasmessagli dal campo di gravitazione.

Però potremo mostrare che, almeno per velocità piccole, dalla (9) segue il teorema della conservazione dell'energia, confermato dai fatti. Dalla (9) si ricava:

$$(9a) \qquad m\,c\,k^{-1} = \text{costante}.$$

([1]) A. Einstein, loc. cit., mostrò, che un raggio passante alla superficie del sole viene deviato verso il centro del sole, e richiamò l'attenzione degli astronomi su questa conseguenza della teoria, suscettibile di un confronto coll'osservazione.

Trascurando quadrati e prodotti di β^2 e di $(\Phi - \Phi)_0/c^2$ poniamo, secondo la $(4a)$:

$$k^{-1} = (1 - \beta^2)^{-\frac{1}{2}} = 1 + \tfrac{1}{2}\beta^2 \;,\; \beta^2 = \frac{v^2}{c_0^2}\,,$$

e, secondo la (6):

$$c = (c_0^2 + 2(\Phi - \Phi_0))^{\frac{1}{2}} = c_0 + \frac{\Phi - \Phi_0}{c_0}\,.$$

Otteniamo dunque

$$m\,c\,k^{-1} = m\,c_0(1 + \tfrac{1}{2}\beta^2) + m\cdot\frac{\Phi - \Phi_0}{c_0}\,.$$

Moltiplicando la $(9a)$ per la costante c_0, segue

$$(9b) \qquad \tfrac{1}{2}\,m\,v^2 + m\,\Phi = \text{costante},$$

cioè il teorema della conservazione dell'energia nella forma solita. *Nel caso limite quindi di velocità piccole la nuova meccanica si accorda colla vecchia.* E risulta la conseguenza della relazione (6) tra c e Φ: Tanto « *l'energia potenziale* » $m\,\Phi$, quanto quella « *cinetica* » $\frac{1}{2}\,m\,v^2$, *vengono trasportate dal punto materiale stesso.*

Consideriamo ora due punti materiali, di masse m_0 e m, moventisi, con velocità piccole, in un campo di gravità stazionario. Ognuno dei punti possiede un'energia potenziale, la cui parte variabile colla distanza r dall'altro è:

$$-\gamma\,\frac{m_0\,m}{r} = -\,\mathrm{E}\,.$$

Quindi la parte variabile dell'energia potenziale dei due punti è $-2\,\mathrm{E}$. Onde se i due punti seguendo l'attrazione reciproca si avvicinano, l'incremento della loro energia cinetica totale è eguale alla metà del decremento della loro energia potenziale totale.

Dove rimane l'altra metà? Evidentemente nel campo di forza gravitazionale. Infatti, come vedremo, la nostra teoria assegna all'energia del campo in questo caso il valore E, eguale ed opposto a quello ammesso finora. Così scompare la difficoltà enunciata dal Maxwell [1], che la densità dell'energia del campo gravitazionale — ponendola zero dove la forza è nulla — diventerebbe negativa altrove. *L'espressione* (13) *per la densità dell'energia nel campo di gravità,* alla quale giungeremo, *è essenzialmente positiva.* Ma l'energia totale del sistema contiene, oltre all'energia del campo E, l'energia della materia, la cui parte potenziale è eguale a $-2\,\mathrm{E}$, nel campo stazionario.

[1] Clerk Maxwell, Scientific papers I, pag. 570.

Al Volterra ([1]) spetta il merito di avere esteso il concetto di flusso dell'energia al campo di gravità. La sua espressione per il flusso però si fonda sul valore Maxwelliano dell'energia del campo. Evidentemente la teoria attuale, abbandonando quest'ultima espressione dell'energia, dovrà assegnare altre espressioni anche alle componenti della corrente di energia.

Le tensioni fittizie, la corrente di energia, e le densità dell'energia e dell'impulso del campo dipendono da un « *tensore quattrodimensionale* » ([2]), che sarà determinato nella Nota seguente.

Meccanica. — *Il problema dei due corpi nell'ipotesi di masse variabili.* Nota dell'ing. Giuseppe Armellini, presentata dal Socio V. Volterra.

Generalità.

Oppolzer, studiando la teoria della luna, propose il problema della determinazione del moto relativo di due corpi attraentisi con legge Newtoniana, le cui masse crescano col tempo. Il problema fu in seguito trattato dal Gyldèn, Lehmann-Filhès, Mestchersky, Strömgren, Plummer e Terkan (Astr. Nachr. 2593, 3153, 3479, 3897, 4325; Monthly, Not. LXVI, 83) i quali considerarono il problema dal lato astronomico cercando di risolverlo con approssimazioni successive.

In questa Nota io considero il problema dal lato analitico, studio le proprietà generali del moto, estendo un teorema fondamentale di Gyldèn, do una soluzione col metodo della stella di Mittag Leffler, e una seconda soluzione semplice e approssimata per i bisogni astronomici.

Proprietà del moto.

Studiamo il moto relativo di uno dei punti B intorno all'altro A: sappiamo intanto che il moto è piano e obbedisce alla legge delle aree. Suppongo la somma delle masse dei due punti $M(t)$ funzione sempre crescente del tempo, divenente ∞ solo per $t = \infty$. La costante delle aree c la suppongo sempre diversa da 0. Abbiamo i seguenti teoremi:

I) « Se la traiettoria di B passa per un punto del piano con una certa direzione ed una certa curvatura, essa non può più ripassarvi con la stessa

([1]) V. Volterra, Nuovo Cimento, 1899[1], pag. 337.

([2]) *Sui tensori quattrodimensionali*, vedi M. Abraham, Rendiconti del Circolo matematico di Palermo, 1910[1]; A. Sommerfeld, Annalen der Physik, 32 (1910), pag. 749; M. Laue, *Das Relativitätsprincip*. Braunschweig, 1911, pag. 73.

direzione e la stessa curvatura simultaneamente. B non può quindi descrivere due volte uno stesso arco di curva: le orbite chiuse sono impossibili » [1].

Pongo l'origine in A, chiamo con r e ϑ le coordinate polari di B e con K la costante attrattiva. Scrivo l'equazioni del moto relativo e con trasformazioni elementari ricavo subito

$$(1) \qquad r^2\vartheta' = c$$

$$(2) \qquad \frac{d^2r}{dt^2} = \frac{c^2}{r^3} - \mathrm{K}\frac{\mathrm{M}(t)}{r^2}$$

$$(3) \qquad \frac{1}{2}\frac{dv^2}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d}{dt}\left[\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + \frac{c^2}{r^2}\right] = -\frac{\mathrm{KM}(t)}{r^2}\frac{dr}{dt}.$$

Prendo l'espressione del raggio di curvatura R in coordinate polari e valendomi della (1) e della (2) ottengo dopo brevi calcoli

$$\mathrm{R} = \frac{c^2}{\mathrm{KM}(t)}\left[r^2 + \left(\frac{1}{r}\frac{dr}{d\vartheta}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}.$$

Essa mostra che se r e $\frac{dr}{d\vartheta}$ riprendono lo stesso valori in tempi diversi, non può riprenderlo R. c. d. d.

II) « Se r ammette un limite superiore L, allora crescendo il tempo, r deve divenire minore di ogni quantità assegnata ».

Chiamiamo con σ una quantità positiva piccola a piacere. Se fosse sempre $r > \sigma$ della (2) avremmo

$$\frac{d^2r}{dt^2} < \frac{c^2}{\sigma^3} - \mathrm{K}\frac{\mathrm{M}(t)}{\mathrm{L}^2}$$

vale a dire indicando con $-2\alpha^2$ una quantità negativa arbitraria, sarebbe possibile trovare un certo tempo τ tale che da τ in poi si avesse sempre $\frac{d^2r}{dt^2} < -2\alpha^2$ e quindi $r < -\alpha^2t^2 + \beta t + \gamma$. Crescendo t, r diverrebbe 0 e poi < 0, il che è assurdo. Quindi r deve divenire $< \sigma$. c. d. d

III) « La r non può divenire 0 per qualsiasi valore di t ».

Ricordiamo essere $c \gtrless 0$. Vediamo s'è possibile che r s'annulli per $t = \tau$. Supponiamo per generalità che $r = r(t)$ abbia dei massimi e minimi tra $t = 0$ e $t = \tau$, per es. un minimo per $t = t_1$ e un massimo per $t = t_2$. Riprendiamo l'equazione (3), dividiamo l'intervallo 0τ, nei tre intervalli $0t_1$, t_1t_2, $t_2\tau$ durante i quali il dr ha sempre il medesimo segno e

[1] Analogamente sarebbe facile provare che l'orbita di B non ammette alcun asse di simmetria passante per l'origine A.

integriamo col teorema della media. Ricordando che $M(t)$ è funzione crescente del tempo avremo dopo facili riduzioni

$$\frac{c^2}{r^2_{t=\tau}} < v^2_{t=0} + 2KM(\tau)\frac{1}{r_{t=\tau}} . \tag{4}$$

Dalla quale se $r_{t=\tau}$ fosse $=0$, si avrebbe l'assurdo $\infty^2 < \infty$. Sarà quindi $r_{t=\tau} > 0$. c. d. d.

Estensione del teorema di Gyldèn.

Chiamiamo con $h_{t=0}$ la differenza iniziale tra la forza viva e il potenziale di B. Gyldèn ha dimostrato che se si ha $h_{t=0} < 0$, crescendo indefinitamente il tempo, r tende a 0. Estendendo il teorema di Gyldèn possiamo dire:

« Dati due corpi A e B attraentisi con legge Newtoniana, affinchè la loro distanza r *qualunque siano le loro condizioni iniziali*, tenda a 0 crescendo indefinitamente il tempo, è necessario ed è sufficiente che la somma $M(t)$ delle loro masse per $t = \infty$ divenga ∞ d'ordine non inferiore al 1° rispetto a t ».

Ricordo che $M(t)$ è funzione crescente di t. Per maggior chiarezza divido il teorema in due:

α) Se $M(t)$ diviene ∞ d'ordine inferiore al 1° rispetto a t, è sempre possibile scegliere le condizioni iniziali in modo che il punto B si allontani indefinitamente da A.

Consideriamo sul piano del moto, un punto mobile ausiliare P e sia s la sua distanza da A variabile secondo la legge

$$\frac{d^2s}{dt^2} = -K\frac{M(s)}{s^2} . \tag{5}$$

Sia $s_{t=0} > 0$.

Possiamo scegliere la velocità iniziale radiale $\left(\frac{ds}{dt}\right)_{t=0}$ in modo tale che P vada all' ∞ e che il $\frac{ds}{dt}$ sia sempre >1. Basta a tale scopo osservare che $\int_{s_{t=0}}^{\infty}\frac{M(s)}{s^2}ds$ è convergente. Sarà allora $s > t$, $M(s) > M(t)$. Tornando al punto B dalla (2) e dalla (5) ricavo con facilità

$$\frac{d^2r}{dt^2} > \frac{d^2s}{dt^2} + KM(s)\left[\frac{1}{s^2} - \frac{1}{r^2}\right]$$

la quale mostra che se B è più distante dall'origine di P, anche l'accelerazione radiale $\frac{d^2r}{dt^2}$ di B è maggiore dell'accelerazione radiale $\frac{d^2s}{dt^2}$ di P.

Scelgo allora come condizioni iniziali di B, $r_{t=0} > s_{t=0}$ e $\left(\frac{dr}{dt}\right)_{t=0} >$ $> \left(\frac{ds}{dt}\right)_{t=0}$. È facile vedere che in ogni tempo t, si avrà $r > s$, ma s tende all' ∞, quindi anche r tenderà a divenire ∞. c. d. d.

b) Se $M(t)$ diviene ∞ d'ordine non inferiore al 1° rispetto a t per $t = \infty$; allora qualunque siano le condizioni iniziali di B la sua distanza r da A deve divenire inferiore ad ogni quantità assegnata.

In virtù del teorema II basta mostrare che r ammette un limite superiore L. Per $t = 0$ sia B_0 la posizione di B; $r_0 r'_0 \vartheta_0 \vartheta'_0$ i valori di $r r' \vartheta \vartheta'$. Con centro nell'origine A descrivo una sfera S contenente B_0 di raggio $r_1 > \frac{c^2}{K M(0)}$. Se B resta sempre in S, L è $\leq r_1$.

Consideriamo il caso opposto e sia per ora $\left(\frac{dr}{dt}\right)_{t=0} > 0$. Supponiamo dapprima che $\frac{dr}{dt}$ resti sempre > 0 e poniamo per brevità $\left(\frac{dr}{dt}\right)_{r=r_1} = W$.

Nei punti esterni alla sfera S abbiamo $r > \frac{c^2}{K M(0)} > \frac{c^2}{K M(t)}$ e quindi dalla (2) $\frac{d^2 r}{dt^2} < 0$: ne segue che esternamente ad S, $\frac{dr}{dt}$ è decrescente e quindi $\leq W$. Se indichiamo con t il tempo impiegato da B per giungere alla distanza $r (> r_1)$ sarà perciò $t \geq \frac{r - r_1}{W}$, e quindi

$$M(t) \geq M\left(\frac{r - r_1}{W}\right).$$

Integriamo la (3) col teorema della media; come è lecito, perchè per ipotesi $\frac{dr}{dt}$ è sempre > 0. Si ha con brevi calcoli

$$\frac{1}{2}\left[\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + \frac{c^2}{r^2}\right]_{r_1}^{r} \leq -K \int_{r_1}^{r} \frac{M\left(\frac{r - r_1}{W}\right)}{r^2}\, dr$$

essa ci mostra che r non può crescere indefinitamente: infatti mentre il primo membro, essendo r_1 fisso, non può scendere al di sotto di un certo valore negativo, il secondo membro crescendo r tende verso $-\infty$.

La r dunque in questa ipotesi ha un limite superiore.

Discutiamo ora l'ipotesi contraria e supponiamo che $\frac{dr}{di}$ inizialmente > 0 divenga 0 per $r = R$.

Rivolgendo la traiettoria la concavità all'origine nell'istante successivo sarà $\frac{dr}{dt} < 0$, cioè r comincierà a decrescere fino ad un certo valore ϱ per poi eventualmente aumentare.

Sia a un valore intermedio tra R e ϱ e $\left(\frac{dr}{dt}\right)_{a_1}$ $\left(\frac{dr}{dt}\right)_{a_2}$ i valori di $\frac{dr}{dt}$ quando r passa per a diminuendo o crescendo. Siano t_1 e t_2 i tempi corrispondenti. Integrando la (3) tra t_1 e t_2 ho

$$\frac{1}{2}\left[\left(\frac{dr}{dt}\right)_{a_2}^2 - \left(\frac{dr}{dt}\right)_{a_1}^2\right] = -\mathrm{K}\int_{t_1}^{t_2}\frac{\mathrm{M}(t)}{r^2}\frac{dr}{dt}\,dt.$$

Il secondo membro è < 0 essendo $\mathrm{M}(t)$ crescente e $t_2 > t_1$; infatti la parte positiva dell'integrale supera la parte negativa. Ne segue che

$$\left|\left(\frac{dr}{dt}\right)_{a_1}\right| < \left|\left(\frac{dr}{dt}\right)_{a_2}\right|.$$

Cioè tornando eventualmente r a crescere la $\frac{dr}{dt}$ riprende valori minori in valore assoluso degli antichi. Ma $\left(\frac{dr}{dt}\right)_{r=\mathrm{R}} = 0$; dunque tornando r a crescere, la $\frac{dr}{dt}$ deve annullarsi prima che r abbia ripreso il valore R. Il 2° massimo è quindi minore del 1°, il 3° minore del 2° ecc. Ne segue che $\mathrm{L} = \mathrm{R}$.

Finora abbiamo supposto $\left(\frac{dr}{dt}\right)_{t=0} > 0$; se al contrario si ha $\left(\frac{dr}{dt}\right)_{t=0}$ la r decrescerà fino ad un certo valore per poi eventualmente tornare a crescere ripetiamo allora il ragionamento precedente. Così pure se $\left(\frac{dr}{dt}\right)_{t=0} = 0$.

Resta dunque dimostrato che in ogni caso r ammette un limite superiore L; e quindi pel teorema II che crescendo t deve divenire $< \sigma$.

Soluzione generale col metodo della stella di Mittag Leffler.

Nel piano complesso T essendo $r > 0$ per ogni valore reale di t, ne segue (come nel problema dei tre corpi quando non v'è urto) che l'asse reale dei tempi è tutto interno alla stella di Mittag Leffler.

Conosciute le condizioni iniziali sappiamo svolgere r in serie di polinomî in t.

Anzi dato un valore t_1 del tempo applicando la (4) possiamo conoscere un limite inferiore dei valori che r assume nell'intervallo $0 \leq t \leq t_1$. Co-

nosciamo allora il minimo spessore che la stella che racchiude l'asse reale assume nell' intervallo nominato. Applicando i metodi generali riusciamo a dare allo sviluppo in serie l'uniforme convergenza, e quindi possiamo conoscere per $0 \leq t \leq t_1$ il valore di r a meno di un errore ε assegnato. La trattazione è analoga a quella usata nel problema dei 3 corpi.

La teoria della stella è stata esposta dal Mittag Leffler in 3 memorie « Sur la représentation analytique d'une fonction monogène » negli Acta Math. (Band 23-24).

Il senatore prof. V. Volterra ne ha fatto un'ingegnosa applicazione al moto di un punto attratto da più centri fissi posti in linea retta, in una Nota inserita nel vol. XXXIV degli Atti dell'Accademia delle Scienze di Torino.

Applicazioni astronomiche.

Nella teoria delta luna, studiata da Oppolzer, chiamando con $\mathrm{M}(t)$ la somma delle masse terrestri e lunari pongo $\mathrm{M}(t) = \alpha + \beta t$; od anche, essendo β estremamente piccolo, $\mathrm{M}(t) = \alpha + \gamma\vartheta$ dove γ è una costante da scegliersi opportunamente e ϑ cresce da 0 ad ∞.

Dalla (1) e (2) con semplicissime traformazioni ho

$$\frac{d}{dr}\left[\mathrm{K}\alpha - \frac{c^2}{r} + r^2 \frac{d^2 r}{dt^2}\right] = -\gamma \mathrm{K} \frac{c}{r^2} \frac{dt}{dr}$$

e, poichè anche γ è piccolissima, sostituisco $\frac{dt}{dr}$ con un suo valore approssimato, quale si avrebbe se M fosse costante. Ho allora facilmente

$$\frac{d^2 r}{dt^2} = \frac{c^2}{r^3} - \frac{\alpha \mathrm{K}}{r^2} - \gamma \frac{\mathrm{K}}{r^2} \int \frac{c\, dr}{r\sqrt{-c^2 + 2\alpha \mathrm{K} r - 2hr^2}} \,.$$

Il problema è così ricondotto alle quadrature: conosciuto $r(t)$ la (1) da ϑ.

Abbiamo così una soluzione approssimata valida per i bisogni astronomici, e possiamo facilmente calcolare le pertubazioni del moto lunare prodotte da eventuali aumenti della massa terrestre; la formola qui trovata è molto più semplice di quella data dall'Oppolzer.

Dal teorema di Gyldèn segue che se la quantità di materia che cade annualmente sul sole restasse costante tutti i pianeti dovrebbero cadere sul sole stesso: noi abbiamo dimostrato che in tal caso dovrebbero cadere anche tutte le comete. Ciò invece non avverrebbe se la massa solare crescesse per es. con la legge $a + b\sqrt{t}$. Prescindiamo, s' intende, dalle attrazioni stellari.

Matematica. — *Applicazione dell'algebra delle funzioni permutabili al calcolo delle funzioni associate.* Nota di G. C. EVANS, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

1. Abbiamo considerato in una Nota precedente [1] il problema del calcolo del nucleo dell'equazione risolvente per una data equazione integrale. In questa Nota si continua lo stesso argomento per mezzo della teoria delle funzioni permutabili di prima specie del prof. Volterra, facendo uso di certe funzioni di nullità [2].

Colla solita terminologia chiameremo associate le due funzione $K(x,y)$, $k(x,y)$ se sussiste fra loro la ben nota relazione di Volterra

$$K(x,y)+k(x,y)=\int_y^x K(x,\xi)\,k(\xi,y)\,d\xi. \tag{1}$$

Questa relazione (*a*) è reciproca, (*b*) determina unicamente una delle due funzioni se l'altra viene data, e (*c*) esige che se una è nucleo di una data equazione integrale l'altra sia nucleo della sua equazione risolvente.

Date le funzioni continue

$$K_1(x,y)\,,\,K_2(x,y)\,,\,\ldots\,,\,K_m(x,y)\,;$$

supponiamo di conoscere le loro funzioni associate

$$k_1(x,y)\,,\,k_2(x,y)\,,\,\ldots\,,\,k_m(x,y)\,,$$

e formiamo per mezzo del prodotto simbolico

$$F(x,y)\,G(x,y)=\int_y^x F(x,\xi)\,G(\xi,y)\,d\xi \tag{2'}$$

due funzioni razionali intere arbitrarie

$$\begin{aligned} K(x,y) &= P(K_1,K_2,\ldots,K_m\ ;\ k_1,k_2,\ldots,k_m)\\ k(x,y) &= Q(K_1,K_2,\ldots,K_m\ ;\ k_1,k_2,\ldots,k_m). \end{aligned} \tag{2}$$

Cercheremo delle condizioni sulle P, Q in modo che le funzioni $K(x,y)$, $k(x,y)$ siano associate, cioè che si abbia l'equazione (1).

2. Consideriamo il caso nel quale le m funzioni $K_1, K_2, \ldots, K_m$ sono permutabili fra loro. Da questa ipotesi segue che tutte le funzioni $K_1, K_2, \ldots, K_m\ ;\ k_1, k_2, \ldots, k_m\ ;\ K, k$ sono permutabili fra loro, e si avrà il teorema:

[1] Rend. della R. Accanemia dei Lincei, vol. XX, ser. 4ª, 5 novembre 1911.

[2] Evans, *Sopra l'algebra delle funzioni permutabili.* Atti della R. Accademia dei Lincei, vol. VIII, marzo 1911, pag. 6.

TEOREMA. *Se* $k_1, k_2, \ldots, k_m$ *sono le funzioni associate alle funzioni* $K_1, K_2, \ldots, K_m$ *rispettivamente, le quali ultime sono permutabili fra loro, i due polinomi simbolici*

$$K = P(K_1, K_2, \ldots, K_m\ ;\ k_1, k_2, \ldots, k_m)$$
$$k = Q(K_1, K_2, \ldots, K_m\ ;\ k_1, k_2, \ldots, k_m)$$

più generali che siano possibili tali che la funzione $k(x, y)$ *sia associata alla funzione* $K(x, y)$ *si possono scrivere per mezzo delle formule simboliche*

$$K = 1 - (1 - K_1)^{p_1}(1 - K_2)^{p_2} \ldots (1 - K_m)^{p_m}(1 - k_1)^{q_1}(1 - k_2)^{q_2} \ldots (1 - k_m)^{q_m},$$
$$k = 1 - (1 - K_1)^{q_1}(1 - K_2)^{q_2} \ldots (1 - K_m)^{q_m}(1 - k_1)^{p_1}(1 - k_2)^{p_2} \ldots (1 - k_m)^{p_m}$$

dove le $p_1, \ldots, p_m, q_1, \ldots, q_m$ *sono numeri interi, positivi o nulli.*

Si può inoltre aggiungere:

È sempre possibile ridurre le $p_i q_i$ *in modo che si abbia* $p_i = 0$ *o* $q_i = 0$ *per* $i = 1, 2, \ldots, m$.

In questo teorema le moltiplicazioni simboliche si spiegano colle (2′) e colla definizione seguente [1]:

$$(2'') \qquad \{1 - F(x, y)\}\{1 - G(x, y)\} = = 1 - F(x, y) - G(x, y) + \int_y^x F(x, \xi)\, G(\xi, y)\, d\xi .$$

3. Siccome le funzioni $K_1, K_2, \ldots, K_m$ sono arbitrarie possiamo prenderle tali che s'annullino tutte quando si ha $x = y$. Ne segue che le $k_1, k_2, \ldots, k_m$, si annulleranno per $x = y$, e quindi che lo stesso accade per le funzioni K, k, le quali, come si vede facilmente, ponendo $K_1 = K_2 = \cdots = K_m = 0$, non possono contenere termini di grado nullo. Perciò facendo le trasformazioni

$$(3) \qquad \begin{array}{ll} \alpha_i = 1 - K_i & \alpha = 1 - K \\ \beta_i = 1 - k_i & \beta = 1 - k \end{array}$$

si avrà che tutte le funzioni $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_m, \beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_m$, α, β saranno funzioni non di nullità, e la moltiplicazione soddisferà a tutti i postulati dell'algebra usuale [2].

Le equazioni (2) si scriveranno nella forma seguente:

$$(4) \qquad \begin{array}{l} \alpha = R(\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_m\ ;\ \beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_m) \\ \beta = S(\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_m\ ;\ \beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_m) \end{array}$$

(1) Per le definizioni (2′) e (2″) vedi V. Volterra: *Questioni generali sulle equazioni integrali ed integro-differenziali*. Rend. della R. Accademia dei Lincei, ser. 5ª, vol. XIX, 1° sem., febbraio 1910, §§ 1 e 2.

(2) Evans, loc. cit., §§ 4-16.

dove sono le R, S, dei nuovi polinomii; e la relazione di Volterra si scriverà nella forma molto semplice

$$(5)\qquad \alpha\beta = 1 .$$

Avremo dunque che

$$(5')\qquad \alpha\beta = 1 \quad , \quad \alpha_i\beta_i = 1 \quad \text{per } i = 1, 2, \dots, m ,$$

$$R(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m \; ; \; \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_m) = \frac{1}{\alpha_1^{h_1}\alpha_2^{h_2}\dots\alpha_m^{h_m}} R_1(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m)$$

$$S(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m \; ; \; \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_m) = \frac{1}{\alpha_1^{g_1}\alpha_2^{g_2}\dots\alpha_m^{g_m}} S_1(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m)$$

dove le funzioni $R_1 S_1$ sono ancora dei nuovi polinomi, ma nelle sole α_i, e finalmente che

$$\frac{R_1(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m)}{\alpha_1^{h_1}\alpha_2^{h_2}\dots\alpha_m^{h_m}} = \frac{\alpha_1^{g_1}\alpha_2^{g_2}\dots\alpha_m^{g_m}}{S_1(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m)}$$

ossia

$$(6)\qquad R_1(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m), S_1(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m) = \alpha_1^{g_1+h_1}\alpha_2^{g_2+h_2}\dots\alpha_m^{g_m+h_m} .$$

I due membri di questa equazione sono polinomi eguali di valore e perciò sono eguali di forma [1] e hanno eguali i loro coefficienti corrispondenti. Quindi si ha che

$$R_1(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m) = \alpha_1^{r_1}\alpha_2^{r_2}\dots\alpha_m^{r_m}$$

$$S_1(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m) = \alpha_1^{g_1+h_1-r_1}\alpha_2^{g_2+h_2-r_2}\dots\alpha_m^{g_m+h_m-r_m}$$

nelle quali espressioni le r_i sono numeri interi tali che $r_i \geqq 0$, $g_i + h_i - r_i \geqq 0$, per $i = 1, 2, \dots, m$.

Ritornando alle R, S vediamo che esse si possono ridurre alle forme

$$R(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m \; ; \; \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_m) = \alpha_1^{r_1-h_1}\alpha_2^{r_2-h_2}\dots\alpha_m^{r_m-h_m}$$

$$S(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m \; ; \; \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_m) = \alpha_1^{h_1-r_1}\alpha_2^{h_2-r_2}\dots\alpha_m^{h_m-r_m}$$

ossia, tenendo conto delle (5'),

$$R(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m \; ; \; \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_m) = \alpha_1^{p_1}\alpha_2^{p_2}\dots\alpha_m^{p_m}\beta_1^{q_1}\beta_2^{q_2}\dots\beta_m^{q_m}$$

$$S(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m \; ; \; \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_m) = \alpha_1^{q_1}\alpha_2^{q_2}\dots\alpha_m^{q_m}\beta_1^{p_1}\beta_2^{p_2}\dots\beta_m^{p_m} ,$$

dove le $p_i\, q_i$ sono numeri interi positivi o nulli tali che $p_i\, q_i = 0$ per $i = 1$,

[1] Evans, loc. cit., §§ 1-5.

$2, \ldots, m$. E quindi ritornando alle variabili K, k, K_i, k_i, avremo come condizioni necessarie che le K, k si possono scrivere nelle forme simboliche

$$
(7) \quad
\begin{aligned}
K &= 1 - (1 - K_1)^{p_1} (1 - K_2)^{p_2} \ldots (1 - K_m)^{p_m} \\
&\qquad (1 - k_1)^{q_1} (1 - k_2)^{q_2} \ldots (1 - k_m)^{q_m} \\
k &= 1 - (1 - K_1)^{q_1} (1 - K_2)^{q_2} \ldots (1 - K_m)^{q_m} \\
&\qquad (1 - k_1)^{p_1} (1 - k_2)^{p_2} \ldots (1 - k_m)^{p_m} .
\end{aligned}
$$

4. Che le formule (7), quando sono scelte arbitrariamente le p_i, purchè soddisfino alle condizioni del teorema, rappresentano veramente funzioni associate segue dalla forma delle stesse (7), perchè soddisfano ovviamente alla equazione (1), anche nel caso generale in cui le funzioni K_i non sono più ristrette ad essere funzioni di nullità. È dunque completata la dimostrazione del teorema.

5. Consideriamo il caso speciale di due funzioni permutabili K_1, K_2 colle loro funzioni associate k_1, k_2. Applicando le (7) si ha il teorema che *le due funzioni* K *e* k *date per le formule simboliche*

$$
(8) \quad
\begin{aligned}
K &= 1 - (1 - K_1)(1 - K_2) = K_1 + K_2 - K_1 K_2 \\
k &= 1 - (1 - k_1)(1 - k_2) = k_1 + k_2 - k_1 k_2
\end{aligned}
$$

sono associate.

Dalle espressioni (8) si possono generare le espressioni più generali (7), il che si verifica facilmente. Infatti partendo dalle formule (7) applicando la (8) si ha che

$$
\begin{aligned}
1 - (1 - K_s)(1 - K) &= \\
&1 - (1 - K_s)(1 - K_1)^{p_1} (1 - K_2)^{p_2} \ldots (1 - K_m)^{p_m} \\
&\qquad (1 - k_1)^{q_1} (1 - k_2)^{q_2} (1 - k_m)^{q_m} \\
1 - (1 - k_s)(1 - k) &= \\
&1 - (1 - k_s)(1 - K_1)^{q_1} (1 - K_2)^{q_2} \ldots (1 - K_m)^{q_m} \\
&\qquad (1 - k_1)^{p_1} (1 - k_2)^{p_2} (1 - k_m)^{p_m}
\end{aligned}
$$

e anche che

$$
\begin{aligned}
1 - (1 - k_s)(1 - K) &= \\
&1 - (1 - k_s)(1 - K_1)^{p_1} (1 - K_2)^{p_2} \ldots (1 - K_m)^{p_m} \\
&\qquad (1 - k_1)^{q_1} (1 - k_1)^{q_2} \ldots (1 - k_m)^{q_m} \\
1 - (1 - K_s)(1 - k) &= \\
&1 - (1 - K_s)(1 - K_1)^{q_1} (1 - K_2)^{q_2} \ldots (1 - K_m)^{q_m} \\
&\qquad (1 - k_1)^{p_1} (1 - k_2)^{p_2} \ldots (1 - k_m)^{p_m} ,
\end{aligned}
$$

e quindi scegliendo convenientemente la K_s o la k_s possiamo far crescere di un'unità una qualsiasi delle p_i, q_i.

6. Nella Nota sopracitata ([1]) abbiamo trattato la combinazione dei due nuclei speciali K_1 e $K_2 = -K_1$. Abbiamo veduto che la funzione associata alla funzione

$$K = \int_y^x K_1(x, \xi)\, K_1(\xi, y)\, d\xi = K_1^2$$

è la funzione

$$k = \int_y^x k_1(x, \xi)\, k_2(\xi, y)\, d\xi = k_1 k_2 ,$$

dove k_1 è la funzione associata alla K_1 e k_2 quella associata alla $K_2 = -K_1$.

Però ponendo $K_2 = -K_1$ nell'equazione (8) si avrà che

$$K = K_1^2$$
$$k = k_1 + k_2 - k_1 k_2 .$$

Quindi ricaviamo il fatto che in questo caso

$$k_1 + k_2 = 2\, k_1 k_2$$

e anche che

$$k = \tfrac{1}{2}\,(k_1 + k_2)$$

il che si può verificare direttamente dalle formule iterative per le k_1, k_2. Abbiamo dunque il teorema:

Teorema. *La funzione associata alla funzione* $\int_y^x K(x, \xi)\, K(\xi, y)\, d\xi$ *si può scrivere*

$$\tfrac{1}{2}\,(k(x, y) + k'(x, y)),$$

dove $k(x, y)$ *è associata a* $K(x, y)$ *e* $k'(x, y)$ *a* $-K(x, y)$.

7. La questione generale che abbiamo risoluto si può considerare anche dal punto di vista geometrico. Cerchiamo le trasformazioni più generali

$$\begin{aligned} X_i &= P_i(x_1, x_2, \dots, x_m,\; y_1, y_2, \dots, y_m) \\ Y_i &= Q_i(x_1, x_2, \dots, x_m;\; y_1, y_2, \dots, y_m) \end{aligned} \qquad i = 1, 2, \dots, n,$$

tali che si abbia

$$X_i Y_i = X_i + Y_i \qquad i = 1, 2, \dots, n$$

([1]) A pag. 455. Il fatto che $k = k_1 k_2$ si può ricavare in modo diretto. Colla notazione simbolica si ha

$$k_1 = -K_1/(1 - K_1),\; k_2 = K_1/(1 + K_1)$$

e perciò

$$k_1 k_2 = -K_1^2/(1 - K_1^2),$$

il che dice che la $k_1 k_2$ è associata alla K_1^2. Sulla corrispondenza dei problemi algebrici e integrali, vedi V. Volterra. Rend. della R. Acc. dei Lincei, serie 5ª, vol. XIX, 20 febbraio 1910; e vol. XX, 6 agosto 1911.

quando si ha

$$x_i y_i = x_i + y_i \qquad i = 1, 2, \ldots, m,$$

e

$$X_i = Y_i = 0 \qquad i = 1, 2, \ldots, n$$

quando si ha

$$x_i = y_i = 0, \qquad i = 1, 2, \ldots, m,$$

essendo le P_i, Q_i funzioni razionali intere delle variabili x_i, y_i.

Si vede subito dall'analisi dell'articolo 3, che quando si ha $x_i y_i = = x_i + y_i$ per $i = 1, 2, \ldots, m$ le trasformazioni più generali di questa specie devono ridursi alle forme

$$P'_i = 1 - a_i (1 - x_1)^{p_1^i} (1 - x_2)^{p_2^i} \ldots (1 - x_m)^{p_m^i} (1 - y_1)^{q_1^i} (1 - y_2)^{q_2^i} \ldots (1 - y_m)^{q_m^i}$$

$$Q'_i = 1 - \frac{1}{a_i} (1 - y_1)^{p_1^i} (1 - y_2)^{p_2^i} \ldots (1 - y_m)^{p_m^i} (1 - x_1)^{q_1^i} (1 - x_2)^{q_2^i} \ldots (1 - x_m)^{q_m^i}$$

in cui $p_s^i q_s^i = 0$ per s, i qualsiasi, e le a_i sono delle costanti arbitrarie, purchè diverse dallo zero. E quindi per una generalizzazione di un teorema del Noether dovuta al Severi [1] si ha che le trasformazioni più generali, polinomi, si possono scrivere come le seguenti:

$$X_i = \sum_{s=1}^{m} \{(x_s y_s - x_s - y_s) H_{si}\} + P'_i \left[1 + \sum_{s=1}^{m} \{(x_s y_s - x_s - y_s) H'_{si}\} \right]$$

$$Y_i = \sum_{s=1}^{m} \{(x_s y_s - x_s - y_s) L_{si}\} + Q'_i \left[1 + \sum_{s=1}^{m} \{(x_s y_s - x_s - y_s) L'_{si}\} \right]$$

$$i = 1, 2, \ldots, n,$$

in cui le $H_{si}, H'_{si}, L_{si}, L'_{si}$ sono funzioni razionali intere arbitrarie.

Il problema geometrico ammette delle generalizzazioni ovvie.

8. Consideriamo finalmente il caso generale in cui le funzioni K_i non sono sottomesse a nessuna condizione di permutabilità. Il polinomio P deve essere tale che, scelte le K_i permutabili, esso si riduca alla forma data dall'equazione (7). Un tale polinomio

$$P = 1 - (1 - K_{i_1})^{p_1} (1 - k_{s_1})^{q_1} (1 - K_{i_2})^{p_2} (1 - k_{s_2})^{q_2} \ldots (1 - K_{i_l})^{p_l} (1 - k_{s_l})^{p_l}$$

[1] F. Severi, *Rappresentazione di una forma qualunque per combinazione lineare di più altre.* Rend. della R. Accademia dei Lincei, vol. XI, ser. 5ª, 1° sem., 2 febbraio 1902. Nel nostre caso di uno spazio di $2n + 1$ coordinate omogenee le m ipersuperficie sono cilindri che si tagliano in una varietà priva di parti multiple.

in cui nè le K_i, scelte fra le $K_1, K_2, \dots, K_m$, nè le k_s, scelte fra le $k_1, k_2, \dots, k_m$, sono necessariamente tutte diverse fra loro, ma sono tali che $K_{i_r} \neq K_{s_r}$ per $r = 1, 2, \dots, z$, e in cui le $p_1, p_2, \dots, p_z$, $q_1, q_2, \dots, q_z$ sono numeri interi qualsiasi, positivi o nulli. Infatti le equazioni

$$(9)\quad \begin{aligned} K &= 1 - (1 - K_{i_1})^{p_1}(1 - k_{s_1})^{q_1}(1 - K_{i_2})^{p_2}(1 - k_{s_2})^{q_2} \dots \\ &\qquad\qquad (1 - K_{i_l})^{p_l}(1 - k_{s_l})^{q_l} \\ k &= 1 - (1 - K_{s_l})^{q_l}(1 - k_{i_l})^{p_l} \dots \\ &\qquad\qquad (1 - K_{s_2})^{q_2}(1 - k_{i_2})^{p_2}(1 - K_{s_1})^{q_1}(1 - K_{i_1})^{p_1} \end{aligned}$$

dànno ovviamente due funzioni associate, essendo le K_i delle funzioni continue qualsiasi. Ma non è evidente che queste siano le sole forme possibili.

Anche qui dalle formule particolari nel caso di due funzioni

$$(10)\quad \begin{aligned} K &= K_1 + K_2 - K_1 \, , K_2 \\ k &= k_1 + k_2 - k_2 \, , k_1 \end{aligned}$$

si possono generare quelle generali (9). Applicazioni interessanti si hanno delle (10) scegliendo le funzioni $K_1 \, K_2$ dalle otto funzioni $\varphi(x), \psi(x), \varphi(y), \psi(y)$, e le loro funzioni associate.

Matematica. — *Su le funzioni ordinatrici delle funzioni reali di una o più variabili reali.* Nota di Filippo Sibirani, presentata dal Socio Somigliana.

1. Il prof. Somigliana si è occupato in due Note inserite in questi Rendiconti [1] della definizione e costruzione di funzioni non decrescenti che prendono tutti i valori di una assegnata funzione reale limitata continua di una variabile reale in un dato intervallo $a \dots b$. Tali funzioni si presentano nella soluzione di un problema di idrostatica.

Riassumiamo brevemente i suoi risultati. Diviso l'intervallo $a \dots b$ in parti $\delta_1 \, \delta_2 \dots \delta_n$ nelle quali la data funzione $f(x)$ abbia i minimi $m_1 \, m_2 \dots m_n$ e i massimi $M_1 \, M_2 \dots M_n$, si definisca una funzione $\psi_n(x)$ che in $\delta_1 \, \delta_2 \dots \delta_n$ prende rispettivamente i valori $m'_1 \leq m'_2 \leq \dots \leq m'_n$ essendo questo il gruppo ordinato dei minimi $m_1 \, m_2 \dots m_n$ e nei punti di divisione di due intervalli $\delta_i \, \delta_{i+1}$ il valore $\frac{1}{2}(m_i + m_{i+1})$; ed ancora si definisca una funzione $\Psi_n(x)$ che negli stessi intervalli prende i valori $M'_1 \leq M'_2 \leq \dots \leq M'_n$ essendo questo il gruppo ordinato dei massimi $M_1 \, M_2 \dots M_n$, e nei punti di separazione di $\delta_i \, \delta_{i+1}$ il valore $\frac{1}{2}(M'_i + M'_{i+1})$.

[1] *Sulle funzioni reali di una variabile*, vol. VIII, ser. 5a, 1° sem.; *Considerazioni sulle funzioni ordinate*, vol. VIII, ser. 5a, 2° sem.

Definita una legge di divisione di $a \dots b$ in modo che per n tendente all'infinito gli intervalli parziali $\delta_1\, \delta_2 \dots \delta_n$ tendano uniformemente allo zero, si dimostra che se $\Psi_n(x)$ tende ad una funzione limite determinata $\psi(x)$, ad essa pure tande la $\psi_n(x)$ ed una qualsivoglia funzione costruita come le ψ_n e Ψ_n, salvo a prendere, in luogo dei massimi e dei minimi, n valori di $f(x)$ scelti comunque negli intervalli detti. Questa funzione limite, se esiste, non dipende dunque dalla scelta dei valori di $f(x)$ negli intervalli, ma non è indipendente dalla legge di divisione di $a \dots b$.

Invece delle funzioni ψ_n e Ψ_n di dianzi, si definisca una funzione $\varphi_n(x)$ nel seguente modo: siano $\delta_1\, \delta_2 \dots \delta_n$ gli intervalli in cui $a \dots b$ è decomposto, $f(x_1)\, f(x_2) \dots f(x_n)$ n valori scelti di $f(x)$ in ciascun intervallo: siano $f(x'_1)$ $f(x'_2) \dots f(x'_n)$ gli stessi valori ordinati in ordine non decrescente, $\delta'_1\, \delta'_2 \dots \delta'_n$ gli intervalli corrispondenti. Si ricomponga $a \dots b$ coi segmenti $\delta'_1\, \delta'_2 \dots \delta'_n$ succedentisi nell'ordine scritto: la funzione $\varphi_n(x)$ è quella che ha nei detti segmenti i valori $f(x'_1)\, f(x'_2) \dots f(x'_n)$. Sotto certe condizioni è dimostrato che al tendere di n all'infinito $\varphi_n(x)$ tende ad una funzione non decrescente che prende tutti i valori di $f(x)$ e di più il suo integrale in $a \dots b$ ha lo stesso valore dell'integrale di $f(x)$ pure in $a \dots b$.

La dimostrazione dell'esistenza di una tale funzione è fatta dal professore Somigliana nell'ipotesi che $f(x)$ abbia un numero finito di tratti di invariabilità e il gruppo di punti in cui assume uno stesso valore (distinto da quelli assunti nei tratti di invariabilità) abbia un numero finito di gruppi derivati i quali appartengano al gruppo primitivo.

Una tale funzione, detta dal prof. Somigliana funzione *ordinata* di $f(x)$, coincide, nel caso della mancanza di tratti di invariabilità, con la funzione $\Gamma(x)$ definita mediante le relazioni

$$\Gamma(a + l_A) = \Gamma(b - L_A) = f(x_A)$$

ove l_A ed L_A rappresentano la somma di tutti gli intervalli nei quali $f(x)$, supposta continua, è minore, o maggiore, rispettivamente, del valore A che essa assume nei punti x_A.

La seconda delle Note citate contiene ancora una estensione del professore Volterra della definizione di funzione ordinata nel caso che $f(x)$ sia completamente arbitraria: ma io mi limiterò, nel seguito, alla considerazione di funzioni continue.

E precisamente io dimostro l'esistenza di una funzione continua non decrescente che prende tutti i valori di $f(x)$ in $a \dots b$ ed ivi ha l'integrale uguale a quello di $f(x)$, supponendo solamente che quest'ultima sia limitata e continua; a codesta funzione do il nome di *funzione ordinatrice di* $f(x)$. Estendo poi il concetto di funzioni ordinatrici, e ne mostro l'esistenza, per funzioni di più variabili, per le quali c'è luogo a considerare funzioni ordinatrici di specie diverse. Accenno infine ad un problema di idrostatica

la cui soluzione è rimandata alla considerazione di funzioni ordinatrici di funzioni di più variabili.

2. Sia $f(x)$ una funzione reale della variabile reale x nell' intervallo $a \dots b$, ivi continua ed avente il minimo μ ed il massimo M.

Di siffatta funzione $f(x)$ esiste una funzione ordinatrice.

Sia A un valore compreso fra μ e M, gli estremi inclusi. Esisterà la misura dell' insieme dei punti in cui $f(x) < A$; codesta misura $m[I\{f(x) < A\}]$ indichiamola, per brevità, con l_A: esisteranno del pari $m[I\{f(x) = A\}]$ e $m[I\{f(x) > A\}]$, cioè le misure degli insiemi dei punti in cui $f(x) = A$ e dei punti in cui $f(x) > A$; le indicheremo con λ_A e L_A.

Si definisca in $a \dots b$ una funzione con le condizioni seguenti: se $\lambda_A = 0$, in $x = a + l_A$ abbia il valore A; se $\lambda_A \neq 0$ la funzione abbia il valore A in $x = a + l_A$, in $x = a + l_A + \lambda_A = b - L_A$ e nei punti intermedî: facendo percorrere ad A tutti i valori da μ a M resta in $a \dots b$ definita una funzione che prende tutti i valori da μ ad M. Essa è non decrescente, giacchè $l_{A'} > l_A$ se $A' > A$; è continua, perchè, se così non fosse, avrebbe in un punto un salto da un valore B ad uno maggiore B' ed in nessun punto assumerebbe i valori compresi fra B e B', ciò che è contraddittorio alla proprietà di ammettere tutti i valori da μ a M.

Ora, se tanto per la funzione così definita quanto per la $f(x)$ si definisce l' integrale esteso all' intervallo $a \dots b$ col metodo di Lebesgue, risulta immediatamente che i due integrali sono uguali.

Con ciò è provato che la funzione dianzi definita è una funzione ordinatrice di $f(x)$; la si può rappresentare con $Of(x)$.

3. Per una funzione continua di due variabili $f(x,y)$ definita in un campo Δ quadrabile, ivi avente il minimo μ ed il massimo M, c' è luogo a definire funzioni ordinatrici di due specie: a) una funzione ordinatrice rispetto ad entrambe le variabili, che si può rappresentare con $Of(xy)$ continua in Δ che assume tutti i valori compresi fra μ ed M, non decrescente nelle direzioni parallele agli assi e tale che

$$\int_\Delta f(xy)\, dx\, dy = \int_\Delta Of(xy)\, dx\, dy\,;$$

b) una funzione ordinatrice rispetto ad x, che si può indicare con $O_x f(xy)$, la quale sia continua in Δ, in guisa che su ogni retta $y = \overline{y}$ sia $O_x f(x\overline{y})$ una funzione ordinatrice della funzione (di x) $f(x\overline{y})$ e conseguentemente sia

$$\int_\Delta f(xy)\, dx\, dy = \int_\Delta O_x f(xy)\, dx\, dy\,.$$

Il campo Δ abbia, in questo caso, per contorno due curve rappresentate da due equazioni $x = \alpha(y)$, $x = \beta(y)$ con $\alpha(y)$ e $\beta(y)$ funzioni continue, ad un valore, nell' intervallo $a \dots b$, essendo a e b le ordinate massima e minima

del contorno stesso. Il contorno può, eventualmente, oltre le dette curve comprendere due segmenti sulle rette $y = a$ e $y = b$.

Si può considerare analogamente una funzione ordinatrice rispetto ad y, $O_y f(xy)$ dotata delle proprietà analoghe a quelle della precedente, fatte sul contorno di $\varDelta$ analoghe ipotesi.

4. Cominciamo con il dimostrare che

di una funzione $f(xy)$ soddisfacente alle condizioni esposte in principio del § 3 *esiste una funzione ordinatrice* $Of(xy)$.

Se A è un numero compreso fra μ e M, esisterà la misura superficiale dei punti in cui $f(xy) < A$, quella dei punti in cui $f(xy) = A$ e quella dei punti in cui $f(xy) > A$. Si porrà

$$m_s[I\{f(xy) < A\}] = g_A \;;\; m_s[I\{f(xy) = A\}] = \gamma_A \;;$$
$$m_s[I\{f(xy) > A\}] = G_A .$$

Ora si osservi che se d è un asse, per l'origine degli assi, nel 1° e 3° quadrante, su cui la direzione positiva sia quella che forma con la direzione positiva dell'asse x un angolo acuto, ogni retta r normale a d e che abbia qualche punto in comune con $\varDelta$, dà luogo, insieme con la parte del contorno di $\varDelta$ che sta rispetto ad r dalla banda negativa di d, ad uno o più pezzi di $\varDelta$ la somma delle cui aree in valore assoluto è determinata.

Ciò posto, sia r_A la retta normale a d che con la parte anzidetta del contorno di $\varDelta$ limita un'area g_A. Definiamo in $\varDelta$ una funzione con le seguenti condizioni: se $\gamma_A = 0$, nei punti della retta r_A che appartengono a $\varDelta$ la funzione abbia il valore A; se $\gamma_A \neq 0$, nei punti della porzione di $\varDelta$ limitata dalle rette r_A e da quella parallela che con la precedente e con il contorno di $\varDelta$ forma l'area γ_A e sul contorno di detta porzione, la funzione abbia il valore A. Al variare di A da μ a M, in $\varDelta$ è definita una funzione non decrescente nelle direzioni parallele agli assi, che prende tutti i valori da μ a M.

Essa funzione è continua; per la costanza della funzione sulle rette normali a d, basta provare la continuità nella direzione d. Poichè in questa direzione la funzione è non decrescente, la discontinuità non potrebbe consistere che in un salto da un valore B ad uno maggiore B′ ed allora la funzione non prenderebbe in nessun punto i valori compresi fra B e B′, ciò che non può essere.

La definizione di integrale di campo di Lebesgue applicata alla funzione $f(xy)$ e alla funzione così definita fa vedere che gli integrali estesi a $\varDelta$ delle due funzioni coincidono.

La funzione definita nel modo dianzi esposto è una funzione ordinatrice di $f(xy)$ rispetto ad entrambe le variabili.

5. Veniamo ora alla dimostrazione dell'esistenza della funzione ordinatrice rispetto ad x: analoga dimostrazione vale per la funzione ordinatrice rispetto ad y. Il campo $\varDelta$ soddisfa alle condizioni del § 3, b).

Su ogni retta $y = \bar{y}$ la funzione $f(xy)$ diviene $f(x\bar{y})$ funzione della sola x; come tale sia $Of(x\bar{y})$ la funzione ordinatrice costruita come è detto al § 2. Se tale costruzione si fa per tutte le rette parallele ad x condotte per i punti dell'asse y di ordinate comprese fra a e b, viene a definirsi in $\varDelta$ una funzione $\Phi(xy)$ la quale prende tutti i valori da μ a M e che soddisfa alla relazione

$$\int_{\alpha(y)}^{\beta(y)} f(xy)\, dx = \int_{\alpha(y)}^{\beta(y)} \Phi(xy) dx,$$

da cui discende tosto

$$\int_{\varDelta} f(xy)\, dx\, dy = \int_{\varDelta} \Phi(xy)\, dx\, dy.$$

Resta da provarsi che $\Phi(xy)$ è continua in $\varDelta$, per vedere che essa funzione è una funzione ordinatrice di $f(xy)$ rispetto ad x.

A quest'uopo premettiamo qualche semplice considerazione.

Se $\varphi(x)$ è una funzione continua definita in un intervallo $\alpha \ldots \beta$ denotiamo con l_{A}^{φ}, $\lambda_{\mathrm{A}}^{\varphi}$, $\mathrm{L}_{\mathrm{A}}^{\varphi}$ i numeri l_{A}, λ_{A}, L_{A} del § 2 relativi alla funzione $\varphi(x)$ e denotiamo con $x_{\mathrm{A}-0}^{\varphi}$ il punto $\alpha + l_{\mathrm{A}}^{\varphi}$ e con $x_{\mathrm{A}+0}^{\varphi}$ il punto $\alpha + l_{\mathrm{A}}^{\varphi} + \lambda_{\mathrm{A}}^{\varphi} = \beta - \mathrm{L}_{\mathrm{A}}^{\varphi}$.

Allora, per una qualunque funzione $\chi(x)$ compresa fra $\varphi(x) - \sigma$ e $\varphi(x) + \sigma$, si avrà

$$x_{\mathrm{A}-0}^{\varphi+\sigma} < x_{\mathrm{A}-0}^{\chi} < x_{\mathrm{A}-0}^{\varphi-\sigma}$$
$$x_{\mathrm{A}+0}^{\varphi+\sigma} < x_{\mathrm{A}+0}^{\chi} < x_{\mathrm{A}+0}^{\varphi-\sigma}$$

ossia

$$x_{(\mathrm{A}-\sigma)-0}^{\varphi} < x_{\mathrm{A}-0}^{\chi} < x_{(\mathrm{A}+\sigma)-0}^{\varphi}$$
$$x_{(\mathrm{A}-\sigma)+0}^{\varphi} < x_{\mathrm{A}+0}^{\chi} < x_{(\mathrm{A}+\sigma)+0}^{\varphi}.$$

Se ne deduce che la $\chi(x)$ nell'intervallo $x_{(\mathrm{A}-\sigma)+0}^{\varphi} \ldots x_{(\mathrm{A}+\sigma)-0}^{\varphi}$ è compresa fra $\mathrm{A} - 2\sigma$ ed $\mathrm{A} + 2\sigma$.

Veniamo ora alla dimostrazione che abbiamo in vista.

Sia $x_0 y_0$ un punto interno a $\varDelta$, in cui $\Phi(x_0 y_0) = \mathrm{A}$. Sopra ciascuna retta $y = y'$ la $\Phi(xy')$ e la $f(xy')$ diventano funzioni di x nell'intervallo $\alpha(y') \ldots \beta(y')$. Sulla retta $y = y_0$ nell'intervallo $\alpha(y_0) \ldots \beta(y_0)$ siano $x_{\mathrm{A}-0, y_0}$,

x_{A+0,y_0} rispetto alle funzioni $f(xy_0)$ o $\Phi(xy_0)$ le ascisse dei punti analoghi a quelli di ascissa x^{φ}_{A-0}, x^{φ}_{A+0} nell'intervallo $a \dots b$ rispetto alla funzione $\varphi(x)$ di dianzi.

Sia σ un numero prefissato piccolo ad arbitrio e sia η un numero inferiore a $x_0 - x_{\left(A-\frac{\sigma}{4}\right)+0,y_0}$ e a $x_{\left(A-\frac{\sigma}{4}\right)-0,y_0} - x_0$: esisterà un numero positivo δ così fatto che entro la striscia limitata dalle rette $y = y_0 - \delta$, $y = y_0 + \delta$ siano soddisfatte le seguenti condizioni: le oscillazioni di $\alpha(y)$ e $\beta(y)$ sono inferiori a $\frac{\eta}{4}$; su ogni retta $x =$ costante, la oscillazione di $f(xy)$ è inferiore a $\frac{\sigma}{4}$.

Se tutte le funzioni $f(xy')$ e $\Phi(xy')$ fossero definite nello stesso intervallo di valori x, $\alpha(y_0) \dots \beta(y_0)$, essendo per ogni y' fra $y_0 - \delta$ e $y_0 + \delta$ $f(xy')$ compreso fra $f(xy_0) - \frac{\sigma}{4}$ e $f(xy_0) + \frac{\sigma}{4}$, e tenendo conto della osservazione premessa, si dedurrebbe senza pena che nel rettangolo limitato dalle rette $y = y_0 - \delta$, $y = y_0 + \delta$, $x = x_0 - \eta$, $x = x_0 + \eta$ la $\Phi(xy)$ non oscillerebbe per più di σ. Tenendo conto della differenza di ampiezza degli intervalli $\alpha(y') \dots \beta(y')$ rispetto all'intervallo $\alpha(y_0) \dots \beta(y_0)$, si può asserire che entro il rettangolo limitato dalle rette $y = y_0 - \delta$, $y = y_0 + \delta$, $x = x_0 - \frac{\eta}{2}$, $x = x_0 + \frac{\eta}{2}$ la $\Phi(xy)$ oscilla per meno di σ.

Con ciò è provata la continuità di $\Phi(xy)$ in $x_0 y_0$. Si vede facilmente come debba modificarsi leggermente la dimostrazione nel caso che $x_0 y_0$ sia sul contorno di Δ.

La $\Phi(xy)$ è dunque funzione continua in Δ e perciò, per le già riscontrate sue proprietà, una funzione ordinatrice di $f(xy)$ rispetto ad x.

6. Per una funzione $f(xyz)$ reale di tre variabili reali, limitata, continua in uno spazio Σ avente volume, si possono considerare funzioni ordinatrici di tre specie:

a) una funzione ordinatrice rispetto a tutte e tre le variabili $Of(xyz)$, cioè una funzione continua in Σ, non decrescente nelle direzioni parallele agli assi, che prende tutti i valori di $f(xyz)$ e per la quale si ha

$$\int_{\Sigma} f(xyz)\, dx\, dy\, dz = \int_{\Sigma} Of(xyz)\, dx\, dy\, dz\,;$$

b) una funzione ordinatrice rispetto ad x e y, $O_{xy} f(xyz)$, la quale è continua in Σ e in ogni piano $z = \bar{z}$ si riduce alla funzione $O_{xy} f(xy\bar{z})$ che è ordinatrice rispetto ad entrambe le variabili della funzione (di x e y)

$f(xy\bar{z})$; e conseguentemente (se $\Delta_{\bar{z}}$ è il campo sezione di Σ con $z=\bar{z}$)

$$\int_{\Delta_{\bar{z}}} f(xy\bar{z})\,dx\,dy = \int_{\Delta_{\bar{z}}} \mathrm{O}_{xy} f(xy\bar{z})\,dx\,dy\,;$$

$$\int_{\Sigma} f(xyz)\,dx\,dy\,dz = \int_{\Sigma} \mathrm{O}_{xy} f(xyz)\,dx\,dy\,dz\,.$$

Lo spazio Σ si supporrà tale che ogni piano $z=\bar{z}$ tagli il contorno secondo una curva limitante un'area quadrabile semplicemente connessa.

Analogamente si possono considerare funzioni ordinatrici rispetto a xz e a zy, fatte, nei due casi, ipotesi analoghe, sopra Σ rispetto alle sezioni normali agli assi y e x.

c) una funzione ordinatrice rispetto alla variabile x, $\mathrm{O}_x f(xyz)$, la quale su ogni retta $y=\bar{y}$, $z=\bar{z}$ è funzione ordinatrice della funzione di x $f(x\bar{y}\bar{z})$; conseguentemente su ogni segmento parallelo ad x cogli estremi sul contorno di Σ le funzioni $f(xyz)$ e $\mathrm{O}_x f(xyz)$ hanno lo stesso integrale, come pure hanno lo stesso integrale esteso ad una qualsiasi superficie cilindrica colle generatrici parallele ad x limitata da una curva tracciata sul contorno di Σ ed infine è

$$\int_{\Sigma} f(xyz)\,dx\,dy\,dz = \int_{\Sigma} \mathrm{O}_x f(xyz)\,dx\,dy\,dz\,.$$

Lo spazio Σ si supporrà limitato da due superfici $x=\alpha(yz)$ $x=\beta(yz)$ con α e β funzioni continue, ad un valore, ed eventualmente da una superficie cilindrica a generatrici parallele ad x.

Analogamente si possono considerare funzioni ordinatrici di $f(xyz)$ rispetto ad y o rispetto a z, fatte, nei due casi, ipotesi analoghe per il contorno di Σ.

Le dimostrazioni dell'esistenza delle funzioni ordinatrici delle tre specie si fa seguendo una spontanea generalizzazione dei metodi usati per le funzioni di due variabili.

Su ogni retta $y=\bar{y}$, $z=\bar{z}$ si costruisca della $f(x\bar{z}\bar{y})$ la funzione ordinatrice rispetto ad x come è stato svolto al § 2; si costruisce allora una funzione ordinatrice $\mathrm{O}_x f(xyz)$.

Su ogni piano $z=\bar{z}$ si costruisca la funzione ordinatrice rispetto ad x e y come è svolto al § 5, avendo cura che gli assi d abbiano per tutti i piani la stessa direzione; si dà luogo così ad una funzione $\mathrm{O}_{xy} f(xyz)$.

Facilmente si definisce una $\mathrm{O}f(xyz)$. Siano n_{A}, ν_{A}, N_{A} le misure cubiche degli insiemi dei punti in cui $f(xyz)$ è minore di A, uguale ad A, maggiore di A; sia d un asse, per l'origine degli assi, nel 1° e 7° ottante, orientato in guisa che positiva sia la direzione formante un angolo acuto con la direzione positiva dell'asse x. Se p_{A} è il piano normale a d che con

quella parte del contorno di Σ che sta dalla banda negativa di d rispetto a p_A forma un volume di valore assoluto n_A, su questo piano si definisca una funzione $\varphi(xyz)$ avente il valore A. Se $\nu_A \neq 0$, oltre che nel detto piano, anche nel piano parallelo al precedente che con esso stacca da Σ un volume ν_A e nei punti di Σ compresi fra i detti piani, sia pure $\varphi(xyz) = A$: facendo variare A dal minimo al massimo di $f(xyz)$, la $\varphi(xyz)$ è una funzione ordinatrice di $f(xyz)$ rispetto a tutte e tre le variabili.

Per l'analogia delle considerazioni che si debbono fare, lascieremo di sviluppare le dimostrazioni.

Per una funzione reale di n variabili reali $f(x_1 x_2 x_3 \ldots x_n)$, limitata continua in uno spazio S_n, fatte convenienti ipotesi sul contorno di esso spazio, esistono funzioni ordinatrici di n specie, cioè ordinatrici rispetto a tutte le variabili, rispetto a $n-1$, a $n-2$ ... variabili.

7. Osserviamo che nella costruzione della funzione $Of(xy)$ ordinatrice di $f(xy)$ rispetto ad entrambe le variabili, alle rette r_A si possono sostituire le curve di famiglia di curve $\theta(xy) = c$ delle quali per ogni punto di d ne passi una ed una sola incontrata in un punto solo da ogni parallela agli assi. Del pari, nella costruzione della funzione $Of(xyz)$ ordinatrice rispetto a tutte e tre le variabili, si può sostituire ai piani p_A normali a d una famiglia di superficie $\theta(xyz) = c$, delle quali per ogni punto di d ne passi una ed una sola incontrata in un sol punto da ogni parallela agli assi.

Infine indichiamo una quistione la cui soluzione è rimandata alla costruzione di una funzione ordinatrice di più variabili: un vaso di forma qualunque contiene un liquido eterogeneo pesante distribuito secondo una legge qualsiasi; trovare la distribuzione di equilibrio stabile, ammettendo che tale distribuzione sia quella in cui nessuna molecola è soprastante ad una di densità minore.

Fisica. — *Misure di velocità di otturatori fotografici.* Nota di GIULIO CESARE TRABACCHI, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Se a chi coltiva la tecnica fotografica con intendimenti artistici è sufficiente di conoscere approssimativamente la velocità del proprio otturatore, cui è subordinata la durata di esposizione della lastra, questa velocità deve essere rigorosamente determinata da chi si occupa di fotografia dal punto di vista scientifico.

È noto che, a parte i metodi fotometrici come quelli di A. W. Scott [1], Weber [2] ed altri simili, i quali richiedono un apprezzamento personale, i metodi più diffusi per queste misure consistono in generale nel fotografare

[1] Brit. Journal Phot., 1886, pag. 621; Phot. Wochembl, 1889, S. 13.
[2] Phot. Mitth. 1891, pag. 43.

un punto luminoso animato da un moto circolare uniforme di cui sia nota la velocità.

Si deduce la velocità dell'otturatore misurando l'arco fotografato sulla lastra.

Ora io osservo: se l'otturatore in esperimento è, come il più comunemente accade, un otturatore di lastra, poichè la velocità con cui si muove il punto immagine è paragonabile con la velocità della fessura della tendina, evidentemente a seconda che il tratto fotografato corrisponde ad un movimento del punto luminoso nel senso del movimento della fessura o in un

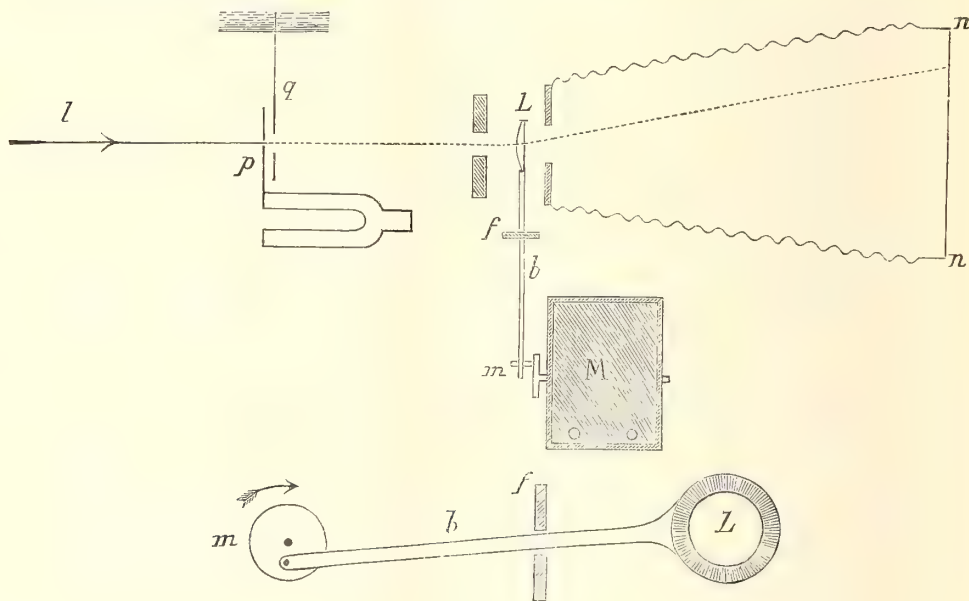



Fig. 1.

senso contrario, si avranno in due esperienze fatte con l'otturatore nelle identiche condizioni due risultati differenti.

E perciò, a parte la difficoltà di misurare la velocità del punto mobile, questi metodi debbono essere destituiti di ogni fondamento, specie quando si tratti di sperimentare otturatori di lastra. Non sarebbero quindi da attribuirsi agli otturatori certe gravi irregolarità di funzionamento da molti lamentate, ma al metodo con cui le velocità vengono misurate.

Io infatti non ho riscontrato grandi anomalie, nè gravi variazioni col tempo, sperimentando varî tipi di otturatori con un metodo che ora descriverò e che, se non è così semplice come quelli di Eder (1), Bayer (2) e di

(1) Phot. corresp. 1890, pag. 364.

(2) Id. id., 1891, pag. 227.

altri simili più recenti, ha però il vantaggio di concedere una grande esattezza e una sufficiente regolarità di funzionamento.

Infatti ripetendo per 5 volte in 5 giorni differenti la stessa misura non ho trovato scarti superiori a $\frac{1}{500}$ di m^s su $\frac{1}{15}$. m^s

Un fascio di raggi solari o di luce elettrica *l* può attraversare due fori di spillo praticati in due laminette di alluminio *p* e *q* di cui una, ad es. *p*, è portata da una branca di un corista di cui è nota la frequenza.

La lente *L* che proietta il punto luminoso sulla lastra *n n*, è portata da una specie di biella che in *f* scorre a dolce frizione entro un anello e dall'altro estremo è collegata con un eccentrico montato in *m* sull'albero di un piccolo motore.

È chiaro che quando questo funziona, il centro della lente assume [a seconda della posizione dell'anello *f*], un movimento circolare od ellittico, la cui ampiezza si può regolare regolando l'eccentrico *m*; in tal modo il raggio *l* assume un movimento conico e quindi descrive sulla lastra *n n* una linea chiusa circolare od ellittica.

Finchè il corista non vibra evidentemente tale linea è continua, ma si spezza in tanti puntini quando il corista entra in vibrazione, poichè in tali condizioni la luce ora passa ed ora no attraverso i due fori di spillo, trovandosi essi in corrispondenza solo quando il corista passa per la posizione di riposo.

È ovvio che, pur non conoscendosi la velocità del centro della lente, velocità *che può anche essere non uniforme*, ma nota soltanto la frequenza del corista (che si può conoscere con grande esattezza) se noi metteremo l'otturatore da studiare in *x* e, fattolo funzionare, otterremo sulla lastra *N* puntini, vuol dire che attraverso quella certa regione dell'otturatore per cui passa il raggio *L* la luce agisce per tutto il tempo che il corista impiega a compiere *N* vibrazioni semplici e quindi per un tempo perfettamente determinato.

Si vede che l'errore che si può commettere è dell'ordine della durata di una vibrazione semplice e cioè, se per esempio si usa un corista che dà 1000 vibrazioni semplici, l'errore possibile sarà di un millesimo di minuto secondo.

Nelle esperienze da me fatte ho usato un corista che dà 870 v. s. e non ne ho usato uno di altezza superiore perchè non dovevo far misure di tempi molto inferiori a $\frac{1}{50}$ di m^s.

Con il metodo qui sopra descritto e che, secondo me, non presenta l'inconveniente cui accennavo in principio ho trovato sempre errati i dati delle velocità degli otturatori forniti dalle case anche le più rinomate.

Riporto in prova di ciò alcune cifre relative a due otturatori delle case Thornton-Pickard di Londra e Büttner di Laubegast:

Ottur. Thornton-Pickard		Ottur. Büttner	
Val. Ind.	Val. mis.	Val. Ind.	Val. mis.
1/15 m^s	0,53/15 m^s	1/15 m^s	0,59/15 m^s
1/20 »	0,62/20 »	1/45 »	1,03/45 »
1/25 »	0,56/25 »	1/75 »	1,98/75 »
1/40 »	0,92/40 »	1/90 »	2,17/90 »
1/60 »	1,24/60 »		
1/80 »	1,56/80 »		

A titolo di esempio aggiungo due fotogrammi (fig. 2) che si riferiscono alla tabella qui sopra riportata.

OTTURATORE THORNTON-PICKARD

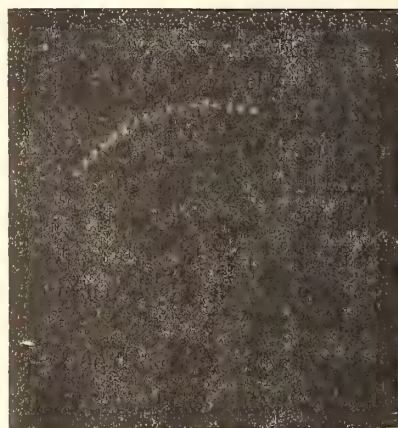
Ind. M^s 1/20 — mis. M^s 0.62/20

Ind. M^s 1/60 — mis. M^s 1.24/60

Fig. 2.

In questi fotogrammi si deve notare che siccome la lente che io ho usato per la proiezione del punto luminoso è una lente semplice (piano-convessa) non si sono potuti avere punti di una grande nitidezza tanto più che, per quanto ho detto è necessario utilizzare le parti non centrali della lente.

Per l'esattezza delle misure però questo *non ha nessuna importanza*, come non ha importanza il fatto che, per l'elasticità della biella che porta la lente, questa descrive una linea che si allontana un po' da quella teorica (ellisse o cerchio). Quanto poi alla velocità della lente ripeto che non serve conoscerla; essa deve solo essere tale che i puntini risultino sufficientemente distinti.

Di più, siccome il fascio di raggi luminosi che esce da p è molto sottile, si può, spostando l'otturatore, studiare la durata del passaggio della luce attraverso le varie regioni di esso in modo da poterne conoscere il rendimento ed apprezzarne la regolarità di funzionamento, specialmente per ciò che riguarda il suo comportamento al centro ed agli orli dell'obbiettivo nel caso che non si tratti di un otturatore di lastra.

Per la misura di tempi più lunghi, dell'ordine ad esempio di $\frac{1}{2}$ m^{s}oh, potuto sopprimere il corista usando per sorgente luminosa un arco alimentato da corrente alternata di frequenza nota.

È chiaro che in tal caso si hanno tanti puntini per quanti mezzi periodi corrispondono alla durata dell'apertura dell'otturatore.

Nel caso mio usavo la corrente a 42 periodi per m^s per cui ciascun puntino corrispondeva ad $\frac{1}{84}$ di m^s.

Se l'apparecchio viene costruito in modo che le sue parti siano racchiuse in una scattola in modo che rimanga aperto il solo foro fisso si può servirsene utilmente per determinare la durata di lampi quali sono quelli che si usano in fotografia.

Io me ne sono giovato per lo studio di varie mescolanze a base di magnesio tanto più che dalla luminosità dei puntini si possono desumere anche le modalità della combustione della polvere-lampo.

Chimica fisica. — *Contributo allo studio dell' idrolisi. I. Idrolisi dei carbonati* (1). Nota preliminare di F. Ageno e E. Valla, presentata dal Socio R. Nasini.

I carbonati in soluzione acquosa si presentano dissociati idroliticamente, tanto più quanto più è debole la base e dalle costanti di dissociazione idrolitica si può trarre qualche conclusione sulla forza relativa delle basi stesse. Infatti nella soluzione di un sale idrolizzato AB esistono gli equilibri

$$k_1 = \frac{[A'][B^{\cdot}]}{[AH][BOH]} \quad k_2 = \frac{[A'][H^{\cdot}]}{[AH]} \quad k_3 = \frac{[B^{\cdot}][OH']}{[BOH]} \quad k_4 = [H^{\cdot}][OH']$$

ammettendo che per la dissociazione dell'acido e della base valga la legge di diluizione di Ostwald. La costante k_1 non è altro che la costante d'idrolisi e si può ottenere dalle altre $k_1 = \frac{k_2 k_3}{k_4}$. RT log k_1 è la misura della affinità dell'acido e della base

$$RT \log k_1 = RT \log k_2 + RT \log k_3 - RT \log k_4 \ .$$

Inversamente quando siano note le costanti d'idrolisi e dell'acido essendo k_4 noto, potremo calcolare le costanti delle varie basi e quindi confrontarne la energia.

Al grado d'idrolisi dei carbonati si può giungere in varî modi, come fu dimostrato dai varî sperimentatori che si occuparono della questione, sia studiando l'equilibrio in soluzione fra carbonati, bicarbonati, anidride carbonica ed acqua, per via analitica sia mediante misure della concentrazione degli ioni CO_3'' per via elettrometrica, sia mediante misure della concentrazione degli ioni OH' liberi nella soluzione servendosi per es. della loro azione catalitica. Seguì la prima via Bodländer (2) che calcolò il grado d'idrolisi dei carbonati di Ca Ba Sr e Mg dai dati della solubilità in acqua a diverse pressioni di anidride carbonica di Schloesing (3) e di Engler (4). Così pure Herbert e Mac Coy (5) studiano analiticamente questo equilibrio per il carbonato sodico per il quale non valgono più le ipotesi di Bodländer, data la sua solubilità molto forte. Gli autori stabiliscono per questo caso la formola $K = \frac{2x^2 C}{k P (1 - x)}$ dove x indica la parte di sodio presente come bicarbonato,

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Pisa.

(2) Zeit. f. phys. Ch., *35*, 23 (1900).

(3) Comp. rend., *74*, 1552 (1872); *75*, 70 (1872).

(4) Comp. rend., *100*, 144 (1885); Ann. Chim. Phys. (6), *13*, 349 (1888).

(5) Amer. Chem. F., *29*, 437 (1903).

C la concentrazione totale del sodio P la pressione parziale dell'anidride carbonica nella soluzione, k la sua solubilità nell'acqua. Gli autori trovano $K = 53 \cdot 10^2$ da cui calcolano l'idrolisi del carbonato in soluzione 0,5 n 6.2 °/₀. Questo valore appare troppo forte in confronto a quelli trovati da Shield (¹) col metodo della catalisi dell'etilacetato. Per concentrazioni da 0.19 n a 0,0238 n. Shield trova percentuali d'idrolisi da 2.12 a 7.10.

Misure elettrometriche della concentrazione degli ioni CO_3'' nelle soluzioni di carbonato d'argento furono eseguite da Spencer e Le Pla (²); gli autori misurano i potenziali di elettrodi a concentrazione nota di ioni CO_3'' e dai valori così ottenuti e dai potenziali di elettrodi a carbonato d'argento, calcolane la concentrazione degli ioni CO_3'' in questi ultimi; essi calcolano così per una soluzione contenente $7.22 \cdot 10^{-4}$ equivalenti di argento un grado d'idrolisi uguale a 96,6 °/₀.

Scopo del presente lavoro è quello di determinare e confrontare fra loro l'energia delle basi dei metalli pesanti bivalenti e trivalenti nei diversi gradi di ossidazione, partendo da misure di idrolisi. Per questo abbiamo scelto due vie diverse: da un lato abbiamo studiato i carbonati che per la loro solubilità in generale assai piccola si prestano bene alle misure di solubilità secondo il metodo di Bodländer e alle misure elettrometriche.

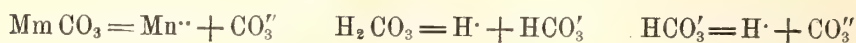
D'altra parte abbiamo studiato l'idrolisi di sali di acidi più forti come il solforico ed il cloridrico, mediante misure della concentrazione degli ioni $H^{\cdot}$ in soluzione, dalla decomposiziono catalitica dell'estere diazoacetico. Tali misure verranno riportate in una Nota successiva. In questa Nota preliminare riportiamo i risultati ottenuti dallo studio delle solubilità dei carbonati di Si Mn Im e Ni col metodo di Bodländer, riservandoci di tornare sull'argomento, essendo in corso nuove misure d'idrolisi basate sul metodo catalitico della dissociazione del diacetonalcool ad acetone sia sui metodi elettrometrici che conducono mediante misure di potenziali alla determinazione della concentrazione degli ioni CO_3'' in modo analogo a quello di Spencer e Le Pla per il carbonato d'argento. Le misure di solubilità furono eseguite agitando per lungo tempo il carbonato con acqua in recipiente chiuso, in atmosfera di anidride carbonica, a 25°. Si misurava poi la pressione della anidride carbonica e la concentrazione del carbonato in soluzione per analisi.

Per i carbonati di Mn, Ni e Zn il calcolo è stato fatto basandosi sulle seguenti osservazioni. (V. Bodländer luogo citato).

Consideriamo p. es. la soluzione satura di carbonato di manganese in acqua sotto la pressione di CO_2 di anidride carbonica. Essendo soluzione la soluzione molto diluita si può ammettere completa la dissociazione elettrolitica tanto del carbonato che del bicarbonato formatosi per azione dell'ani-

(¹) Zeit. f. phys. Ch., *12*, 174 (1893).
(²) Zeit. f. anorg. Ch., *65*, 10 (1903).

dride carbonica. Inoltre la concentrazione del carbonato come tale sarà uguale alla sua concentrazione nell'acqua pura, poichè esso è presente come corpo di fondo. D'altra parte l'acido carbonico, in equilibrio con l'anidride carbonica secondo la legge di Henry sarà dissociato elettroliticamente, sebbene in in piccola misura. Gli equilibri in soluzione saranno quindi retti dalle seguenti equazioni:

$$\mathrm{Mm\,CO_3 = Mn^{\cdot\cdot} + CO_3''} \qquad \mathrm{H_2CO_3 = H^{\cdot} + HCO_3'} \qquad \mathrm{HCO_3' = H^{\cdot} + CO_3''}$$

Applicando la legge dell'azione di massa si ha

$$\mathrm{Mn^{\cdot\cdot}} \cdot \mathrm{CO_3''} = k_1 \qquad k_2\,\mathrm{H_2CO_3} = \mathrm{H^{\cdot}} \cdot \mathrm{HCO_3'} \qquad k_3 \cdot \mathrm{HCO_3'} = \mathrm{H^{\cdot}} \cdot \mathrm{CO_3''}$$

e per la legge di Henry

$$\mathrm{H_2CO_3} = k_4\,\mathrm{CO_2}\,.$$

Inoltre essendo completa la dissociazione elettrolitica del bicarbonato,

$$\mathrm{Mn^{\cdot\cdot}} = \tfrac{1}{2}\,\mathrm{HCO_3'}\,.$$

Moltiplicando fra loro le equazioni sopra scritte e sostituendo ad $\mathrm{Mn^{\cdot\cdot}}$ il suo valore, si ottiene

$$2k_1\,k_2\,k_4\,\mathrm{CO_2} = k_3\,(\mathrm{HCO_3'})^3$$

ossia

$$\sqrt[3]{k_1} = \sqrt[3]{\frac{k_3}{2\,k_2\,k_4}}\ \frac{(\mathrm{HCO_3'})}{\sqrt[3]{\mathrm{CO_2}}}\,.$$

Dalle misure di conducibilità delle soluzioni di anidride carbonica Walker e Cormack [1] hanno determinato

$$k_2 = 3.04 \cdot 10^{-7}\,.$$

Dalle misure d'idrolisi del carbonato sodico di Shield [1] Bodländer calcola $k_3 = 1.295 \cdot 10^{-11}$. Dalla solubilità dell'anidride carbonica in acqua a 25° si calcola $k_4 = 0.03388$ e quindi

$$\sqrt[3]{k_1} = \sqrt[3]{\frac{1.295 \cdot^{-11}}{2 \cdot 3.04 \cdot 10^{-7} \cdot 0,03388}} \cdot \frac{\mathrm{HCO_3'}}{\sqrt[3]{\mathrm{CO_2}}} = 0,08566\,\frac{\mathrm{HCO_3'}}{\sqrt[3]{\mathrm{CO_2}}} \qquad [2]$$

$\mathrm{HCO_3'}$ si ottiene dalla solubilità del carbonato, moltiplicandola per il grado di dissociazione, nei casi in cui non si possa ammettere completa la dissociazione elettrolitica come abbiamo supposto per il carbonato di Mn e di Zn, mentre per quello di Ni, molto più solubile abbiamo posto $\alpha = 0.6$ per analogia col solfato di Ni.

La costanza presentata da $\sqrt[3]{k_1}$ è abbastanza soddisfacente nei tre casi considerati, quando si pensi alle varie ipotesi introdotte per semplicità.

[1] Journ. of the chem. Soc., *77*, 8 (1900).

[2] Z. f. phys. Ch., *12*, 174 (1893).

Solubilità del carbonato di manganese.

CO_2 in atmosfere	$\frac{MnCO_3}{2}$	HCO_3'	$\sqrt[3]{k_1}$
0.8217	0.003103	0.003103	$10^{-4} \cdot 2.838$
0.6367	0.002647	0.002531	$10^{-4} \cdot 2.636$
0.5298	0.002531	0.002531	$10^{-4} \cdot 2.677$
0.5228	0.002240	0.00224	$10^{-4} \cdot 2.381$
0.3277	0.002171	0.002171	$10^{-4} \cdot 2.697$
0.3296	0.002255	0.002255	$10^{-4} \cdot 2.551$

In media si può porre $\sqrt[3]{k_1} = 10^{-4} \cdot 2.630$.

Solubilità del carbonato di Nickel.

CO_2 in atmosfere	$\frac{NiCO_3}{2}$	HCO_3'	$\sqrt[3]{k_1}$
0 9613	0.03731	0.02239	$10^{-3} \cdot 1.943$
0.7762	0.03358	0.02015	$10^{-3} \cdot 1.878$
0.5842	0.03008	0.01805	$10^{-3} \cdot 1.85$
0.5531	0.02933	0.01760	$10^{-3} \cdot 1.84$
0.4055	0.02700	0.01620	$10^{-3} \cdot 1.875$

In media $\sqrt[3]{k_1} = 10^{-3} \cdot 1.872$.

Solubilità del carbonato di zinco.

CO_2 in atmosfere	$InCO_3$	HCO_3'	$\sqrt[3]{k_1}$
0.9506	0.00552	0.01104	$10^{-4} \cdot 9.616$
0.7295	0.00545	0.01090	$10^{-4} \cdot 10.37$
0.5199	0.00441	0.00883	$10^{-4} \cdot 9.402$
0.3641	0.00368	0 00736	$10^{-4} \cdot 8.831$

In media $\sqrt[3]{k^1} = 10^{-4} \cdot 9.55$.

Dalla conoscenza di k_1 e dalla solubilità in acqua pura si può calcolare il grado d'idrolisi in soluzione acquosa, nel modo seguente. La solubilità del carbonato di manganese in acqua è $10^{-4} \cdot 5.659$. molecole per litro, ossia $Mn^{\cdot\cdot} = 10^{-3} . 1.132$ *m* equivalenti e $k_1 = 10^{-11} . 1.8212$

$$CO_3'' = \frac{k_1}{Mn^{\cdot\cdot}} = \frac{10^{-11} \cdot 1.8212}{10^{-3} \cdot 1.132} = 10^{-8} \cdot 1.609$$

$$HCO_3' = 10^{-3} \cdot 1.132 - 10^{-8} \cdot 1.609 = 10^{-3} \cdot 1.1319$$

$$\frac{HCO_3'}{Mn^{\cdot\cdot}} = \frac{10^{-3} \cdot 1.1319}{10^{-3} \cdot 1.132} = 0.9999$$ e quindi la percentuale d'idrolisi $p = 99.99$.

In modo analogo per il carbonato di Ni

$k_1 = 10^{-9} \cdot 6.565$ solubilità nell'acqua $= 10^{-4} \cdot 7.789$ mol.
e $p = 98.92$

e per il carbonato di zinco

$k_1 = 10^{-10} \cdot 8.723$ solubilità nell'acqua $= 10^{-4} \cdot 1.64$ mol.
e $p = 96.75$.

Per il carbonato di litio molto più solubile non valgono più le ipotesi fatte. Essendo il litio monovalente in modo analogo a quello usato per determinare la formola (1) si giunge all'altra

$$\sqrt{k_1} = \sqrt{\frac{k_3}{k_2 k_4}} \cdot \frac{HCO_3' \cdot Li^{\cdot}}{\sqrt{CO_2}} = 0{,}03546 \frac{HCO_3' \cdot Li^{\cdot}}{\sqrt{CO_2}}.$$

In questo caso non si può più ammettere totale la dissociazione del bicarbonato di litio e quindi HCO_3' ed $Li^{\cdot}$ non sono in quantità equivalenti. Per calcolare la concentrazione del catione $Li^{\cdot}$ bisogna pensare che essendo sempre presente il carbonato di litio come corpo di fondo, deve essere costante la sua concentrazione come sale indissociato. Nell'acqua pura si sciolgono 0.1722 mol. in 1000 cc. di cui l'87.8 % è dissociato elettroliticamente. La parte indissociata è quindi $0.1722 \times 12.2 = 0.02101$ che deve rimanere la stessa nelle soluzioni in presenza di anidride carbonica. Per avere $Li^{\cdot}$ basterà quindi dalla concentrazione della soluzione togliere 0,02101 moltiplicare la differenza per il grado di dissociazione α a quella concentrazione di un altro sale di litio paragonabile al bicarbonato, per es. del cloruro. La concentrazione degli ioni HCO_3' si può calcolare nel modo seguente. Dalle due equazioni

$$CO_3'' \cdot H^{\cdot} = k_3 \cdot HCO_3' \qquad H^{\cdot} \cdot HCO_3' = k_2 H_2CO_3 = k_2 k_4 CO_2$$

dividendo l'una per l'altra si ottiene:

$$(3) \qquad \frac{CO_3''}{HCO_3'} = \frac{k_3 \cdot HCO_3'}{k_2 k_4 CO_2} \quad \text{o anche} \quad \frac{CO_3''}{(HCO_3')^2} = \frac{k_3}{k_2 k_4 CO_2}.$$

Ma ad ogni ione $Li^{\cdot}$ cosrisponderà o un mezzo ione CO_3'' o uno HCO_3' non essendo più possibile l'idrolisi che renderebbe liberi anche ioni OH', per la presenza dell'anidride carbonica, e quindi si ha

$$\frac{Li^{\cdot}}{2} = CO_3'' + \frac{HCO_3'}{2} \quad \text{ossia} \quad CO_3'' = \frac{Li^{\cdot} - HCO_3'}{2}.$$

Quindi sostituendo nella (3)

$$\frac{Li^{\cdot} - HCO_3'}{2(HCO_3')^2} = \frac{k_3}{k_2 k_4 CO_2} = \frac{0.001257}{CO_2}$$

da cui

$$HCO_3' = \frac{\sqrt{CO_2^2 + 0.01006\, Li^{\cdot} \cdot CO_2}}{0.005029} - CO_2 .$$

I risultati sono riportati nella tabella seguente; α è il grado di dissociazione elettrolitica calcolato dalla conducibilità del cloruro di litio a 25°.

Solubilità del carbonato di litio.

CO_2	Li_2CO_3	α	Li	HCO_3'	$\sqrt[3]{k_1}$
0.2595	0.4073	0.75	0.5794	0.5767	$10^{-2} \cdot 2.325$
0.3733	0.4095	0.75	0.5827	0.5787	$10^{-2} \cdot 1.957$
0.5136	0.4497	0.70	0.6002	0.5967	$10^{-2} \cdot 1.772$
0.5439	0.5277	0.66	0.6688	0 6662	$10^{-2} \cdot 2.142$
0.8253	0.6112	0.64	0.7554	0.7557	$10^{-2} \cdot 2.228$

In media $\sqrt[3]{k_1} = 10^{-2} \cdot 2.085$ e $k_1 = 10^{-4} \cdot 4.347$.

La solubilità nell'acqua è di 0.1722 mol. per litro, il grado di dissociazione elettrolitica 0.878 quindi

$$\frac{Li^{\cdot}}{2} = 0.172 \times 0.878 = 0.15124 \qquad Li^{\cdot} = 0.3025$$

ed essendo

$$k_1 = Li^{\cdot 2} \cdot CO_3'' . \qquad CO_3'' = \frac{k_1}{Li^{\cdot 2}} = \frac{10^{-4} \cdot 4.347}{(0.3025)^2} = 0.004751 .$$

Nell'acqua i cationi $Li^{\cdot}$ devono essere in equilibrio anche con gli ioni OH' e quindi per la elettroneutralità

$$Li^{\cdot} = HCO_3'' + 2CO_3'' + OH' .$$

Inoltre si dovrà avere $HCO_3' = OH'$ e quindi $Li^{\cdot} = 2CO_3'' + 2HCO_3'$ e quindi

$$HCO_3' = \frac{Li^{\cdot} - 2CO_3''}{2} = \frac{0.3025 - 0.009502}{2} = 0.1465$$

$$\frac{2HCO_3'}{Li_2CO_3} = \frac{0.1465}{0.3444} = 0.4253 .$$

E la percentuale d'idrolisi $p = 42.53$.

Veramente tale percentuale appare troppo forte in confronto a quella del carbonato di magnesio e di sodio. Infatti Bodländer calcola, per la soluzione satura di carbonato di magnesio (contenente 0.0115 mol. per litro) il grado d'idrolisi 38.1 %, minore di quella del carbonato di Li, mentre si poteva presumere il contrario dalla energia relativa delle due basi. Probabilmente questo dipende dall'incertezza della conoscenza del grado di dissociazione α e anche forse dalla tendenza del carbonato di litio corpo di fondo a trasformarsi anch'esso in bicarbonato.

Chimica. — *Relazioni fra la costituzione e la fototropia.* Nota di M. Padoa e F. Bovini, presentata dal Socio G. Ciamician.

Il comportamento alla luce degli osazoni preparati in precedenza [1] ha dimostrato che la fototropia si riscontra, oltre che negli osazoni provenienti da fenilidrazine sostituite nel nucleo aromatico in posizione *para* e *meta*, anche in quelli derivanti da fenilidrazine ortosostituite (ortotolilidrazina). Si è rilevato altrove che in ciò il comportamento degli osazoni differisce da quello degli idrazoni, nei quali la sostituzione in posizione *orto* impedisce la fototropia.

Proseguendo nello studio degli osazoni abbiamo rilevato i seguenti fatti, che sono in buon accordo con le osservazioni precedenti:

I. Su tre α-naftilosazoni da noi preparati, due sono fototropi.

II. Nessuno dei nuovi α-naftilidrazoni che abbiamo ottenuti era fototropo, come non lo era nessuno di quelli già noti.

III. Di quattro 1-3-4xililosazoni ottenuti da noi, tre sono fototropi, mentre non lo era nessuno degli idrazoni provenienti dalla stessa idrazina [2].

Preparazione degli α-naftilosazoni. Il solo metodo finora accessibile per ottenere tali sostanze [3], consiste nel far reagire direttamente l'α-naftilidrazina coi varî dichetoni.

Preparammo dapprima questa base per diazotazione della α-naftilamina col metodo di E. Fischer [4]: senonchè, l'esiguo rendimento che si otteneva anche facendo uso di un prodotto purissimo, e principalmente la difficoltà di avere della base pura, ci distolsero ben presto da questa via.

Potemmo infatti persuaderci che è condizione assolutamente necessaria per ottenere gli α-naftilosazoni, di poter disporre di α-naftilidrazina purissima.

(1) M. Padoa e L. Santi, questi Rendiconti 1910, II, 302; 1911, I, 675.

(2) M. Padoa e F. Graziani, ibid., 1910, I, 490.

(3) Tutti gli osazoni da noi preparati appartengono alla forma β. (Vedi in proposito M. Padoa e L. Santi, questi Rendiconti 1910, II, 302).

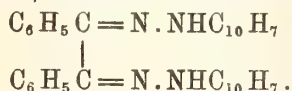
(4) Liebig's Annalen, *232*, 236.

Tale si può facilmente ottenere con un metodo praticato da L. Hoffmann [1], e cioè riscaldando in tubo chiuso a 160°, per sei ore, dell'α-naftolo con un eccesso di idrato di idrazina.

La base viene cristallizzata dall'etere e si ottiene in scagliette bianco-giallognole, che fondono a 116°-117°.

Si altera facilmente all'aria, ma si conserva abbastanza bene sotto etere.

α-naftilosazone del benzile

$$\begin{array}{l} C_6H_5C = N.NHC_{10}H_7 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5C = N.NHC_{10}H_7 . \end{array}$$

Ottenemmo questo osazone seguendo il metodo indicato da Purgotti [2], che consiste nel far agire l'idrazina sul dichetone in acido acetico glaciale.

Da gr. 0,8 di benzile e gr. 3 di α-naftilidrazina in alcuni cc. di acido acetico glaciale, dopo mezz'ora di ebollizione comincia a separarsi l'osazone.

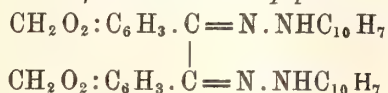
Cristallizza dall'acido acetico glaciale in cristalli ben formati, di color giallo-limone, fondenti a 175°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto	11,43	11,52

Non è fototropo.

α-naftilosazone del piperile

$$\begin{array}{l} CH_2O_2:C_6H_3.C = N.NHC_{10}H_7 \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ CH_2O_2:C_6H_3.C = N.NHC_{10}H_7 \end{array}$$

Questo, e l'altro composto che segue, non si sono potuti preparare col metodo precedente, perchè, così operando, si ottiene una assai piccola quantità dell'osazone frammisto a sostanze resinose, dalle quali è molto difficile separarlo allo stato puro.

Ottenemmo un risultato soddisfacente seguendo il metodo adottato da Macnair [3] per la preparazione del fenilosazone del furile.

Scaldando in tubo chiuso per sei ore a 110°-120° gr. 0,5 di piperile e gr. 1,4 di idrazina con alcuni cc. di alcool e poche goccie di acido acetico, si ottiene una massa resinosa rosso-bruna. Lavandola con alcool bollente, rimane una polvere cristallina giallognola che cristallizza da una miscela di alcool e benzolo in aghetti gialli.

Punto di fusione 189°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto	9,71	9,70

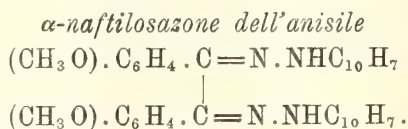
[1] Berichte XXXI, 2909.

[2] Gazzetta chimica ital. 1892, II, 611.

[3] Liebig's Annalen, *258*, 220.

È fototropo: in pochi secondi si colora al sole in rosso-mattone e si scolora al buio con grande rapidità, circa dieci minuti. Per tale velocità di trasformazione è poco attendibile il punto di scoloramento trovato intorno a 50°.

α-naftilosazone dell'anisile

$$\begin{array}{l}(CH_3O).C_6H_4.C=N.NHC_{10}H_7\\ \qquad\qquad\quad\;| \\ (CH_3O).C_6H_4.C=N.NHC_{10}H_7.\end{array}$$

Fu preparato come il precedente. Il prodotto grezzo, ripetutamente bollito con alcool, cristallizza dalla miscela di alcool e benzolo in aghetti giallo-dorati, che fondono a 155°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto	10,18	10,38

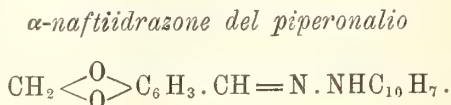
È fototropo: si colora già alla luce diffusa in rosso-mattone, e al sole in pochi secondi in rosso-granato. All'oscuro ritorna al colore primitivo dopo circa sei ore.

Il punto di scoloramento pel calore giace intorno ai 95°.

Preparazione degli α-naftilidrazoni. Questi idrazoni, nessuno dei quali era noto finora, furono preparati sospendendo l'α-naftilidrazina in acqua e acido acetico, e aggiungendo goccia a goccia l'aldedeide o la sua soluzione alcoolica quando essa era solida.

Agitando fortemente, si separarono gli idrazoni, i quali, lavati a lungo con acqua e acido acetico, furono cristallizzati per la maggior parte dall'alcool.

α-naftiidrazone del piperonalio

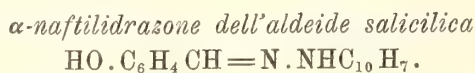
$$CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3.CH=N.NHC_{10}H_7.$$

Cristallizza dall'alcool in aghi giallo-verdastri. Fonde a 147°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto	9,65	9,54

Non è fototropo.

α-naftilidrazone dell'aldeide salicilica

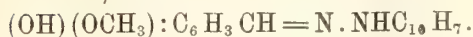
$$HO.C_6H_4CH=N.NHC_{10}H_7.$$

Cristallizza dall'alcool in aghetti lucenti giallo-dorati che fondono a 134°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto	10,69	10,80

Non è fototropo.

α-naftilidrazone della vanillina

$(OH)(OCH_3):C_6H_3CH=N.NHC_{10}H_7$.

Cristallizza da una miscela di etere ed etere di petrolio in una polvere cristallina di colore giallognolo.

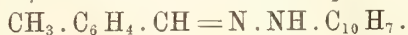
Non è stabile, giacchè all'aria imbrunisce dopo pochi giorni.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto	9,59	9,59

Non è fototropo.

α-naftilidrazone dell'aldeide p. toluica

$CH_3.C_6H_4.CH=N.NH.C_{10}H_7$.

Cristallizza dall'alcool in aghetti di color giallo-verdastro, che fondono a 152°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto	10,77	10,71

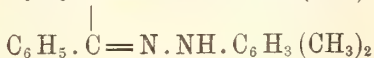
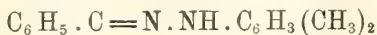
Non è fototropo.

Preparazione degli 1-3-4 xililosazoni. Questi osazoni furono, come i precedenti, preparati per azione della 1-3-4 xililidrazina libera sui dichetoni, seguendo i metodi già descritti.

La 1-3-4 xililidrazina si ottenne, come già da Padoa e Graziani [1], diazotando l'amina, trasformando il composto diazoico in diazoxililsulfonato a mezzo del solfito sodico e completando la riduzione a xililidrazinsulfonato con polvere di zinco e acido acetico. Da questo, con acido cloridrico, si ha il cloridrato di 1-3-4 xililidrazina; spostandone la base con potassa si ottiene, cristallizzandola dall'etere, in lunghi aghi leggermente giallognoli che fondono a 85°.

Si altera all'aria molto facilmente.

1-3-4 xililosazone del benzile

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C=N.NH.C_6H_3(CH_3)_2 \\ \quad\quad\;\, | \\ C_6H_5.C=N.NH.C_6H_3(CH_3)_2 \end{array}$$

Fu preparato scaldando per sei ore a 120° in tubo chiuso gr. 0,5 di benzile con gr. 1 di 1-3-4 xililidrazina sciolta in alcuni cc. d'alcool e aggiungendo poche goccie di acido acetico.

Si ottiene una resina rosso-bruna, che, cristallizzata dall'alcool, dà l'osazone come massa cristallina di color giallo-aranciato.

Punto di fusione 71°-72°.

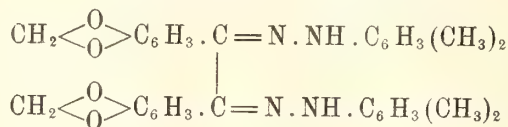
Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto	12,56	12,70

[1] Questi Rendiconti 1910, II, 490.

È fototropo. Esposto al sole passa in pochi minuti a colore aranciato più carico: allo scuro, retrocede molto rapidamente. Per questa proprietà, e per essere le due forme di *nuances* molto vicine, non si può determinare il punto di scoloramento.

1-3-4 xililosazone del piperile.

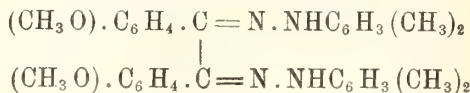
$$\begin{array}{l} CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3 . C = N . NH . C_6H_3(CH_3)_2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3 . C = N . NH . C_6H_3(CH_3)_2 \end{array}$$

Fu ottenuto bollendo in pochi cc. di acido acetico glaciale un miscuglio di gr. 0,7 di piperile e di gr. 2 di 1-3-4 xililidrazina. Dopo mezz'ora di ebollizione si separa l'osazone che cristallizza dall'acido acetico glaciale in prismetti di color giallo-limone, che fondono a 187°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto	10,49	10,65

È fototropo. Già alla luce diffusa si colora in rosso-mattone; al sole in un minuto passa dal color giallo-chiaro al rosso-vivo. Retrocede all'oscuro in meno di un'ora. Punto di scoloramento intorno ai 70°.

1-3-4 xililosazone dell'anisile.

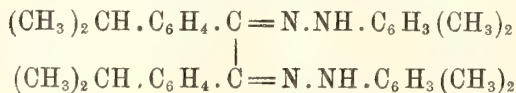
$$\begin{array}{l} (CH_3O) . C_6H_4 . C = N . NHC_6H_3(CH_3)_2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ (CH_3O) . C_6H_4 . C = N . NHC_6H_3(CH_3)_2 \end{array}$$

Lo preparammo bollendo gr. 0,75 di anisile con gr. 2,8 di idrazina in alcuni cc. d'acido acetico glaciale per circa un'ora. Il prodotto della reazione, versato in acqua, si separa dapprima sotto forma di un olio bruno che si rapprende poi in una massa cristallina giallo-bruniccia. Cristallizzando dall'alcool si ottiene l'osazone in masse cristalline di color giallo-aranciato. Fonde a 75°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto	11,07	11,08

È fototropo. Per esposizione al sole passa in pochi minuti ad un color aranciato più intenso. Allo scuro retrocede rapidamente e non è per ciò possibile determinare il punto di scoloramento.

1-3-4 xililosazone del cuminile.

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2CH . C_6H_4 . C = N . NH . C_6H_3(CH_3)_2 \\ \qquad\qquad\qquad | \\ (CH_3)_2CH . C_6H_4 . C = N . NH . C_6H_3(CH_3)_2 \end{array}$$

Si sono incontrate difficoltà notevoli nella preparazione del cuminile: siamo riusciti a condensare con cianuro potassico il cuminolo soltanto dopo di averlo purificato a traverso il composto bisolfitico, come consiglia Biltz [1]. Di questo autore fu seguìto anche il metodo nell'ossidazione del cuminoino a cuminile a mezzo dell'anidride cromica in acido acetico glaciale.

L'osazone è stato preparato come il precedente; si ottiene in masse cristalline di color giallo.

Fonde in un intervallo fra 64°-70°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto	10,57	10,82

Non è fototropo.

È notevole che i due xililosazoni fototropi che hanno punto di fusione basso, sono maggiormente sensibili alla luce prima di essere purificati: man mano che si procede nelle cristallizzazioni, si ottengono prodotti più chiari, ma sempre meno sensibili.

Chimica. — *Azione chimica della luce sulla vanillina e i suoi eteri* [2]. Nota del dott. E. Puxeddu, presentata dal Corrisp. A. Peratoner.

L'azione della luce sulla vanillina è stata osservata da Ciamician e Silber [3]. Io che per altre ricerche ho dovuto preparare alcuni eteri di questa aldeide, ho avuto occasione di studiare il comportamento fotochimico di questi composti, comportamento assai interessante e *sui generis*, che riassumo brevemente.

La reazione è di natura sintetica per tutti i composti studiati: ma, mentre nel caso della vanillina si realizza, attraverso ad un semplice meccanismo di ossidazione, una sintesi del difenile, gli eteri dànno in condizioni analoghe gli acidi vanillici corrispondenti.

È fuori dubbio che l'ossigeno necessario al processo d'ossidazione non è fornito dall'aria, poichè la sintesi si fa ugualmente bene sostituendo l'aria con anidride carbonica.

L'azione della luce sulla vanillina è stata studiata sciogliendo l'aldeide in alcool: io l'ho studiata in altri solventi, come il benzolo e il toluolo, i

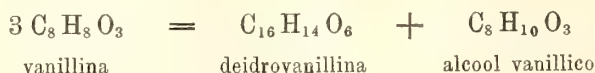
(1) Liebigs Annalen *339*, 294.

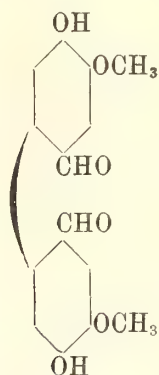
(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Cagliari.

(3) Gazzetta Chim. Ital., 32, I, 244.

quali non possono reagire cedendo ossigeno. In tutti i casi si osserva la formazione di deidrodivanillina. Due atomi di idrogeno, eliminandosi da due molecole di vanillina, lasciano due residui nucleati che si condensano formando lo schema del difenile, cioè la deidrovanillina. Quale possa essere la sorte di questi due atomi d' idrogeno non si può spiegare con i fatti sperimentali che si osservano; si potrebbe pensare che essi vadano a ridurre un'altra molecola di vanillina trasformandola in alcool vanillico: ipotesi verosimile, per quanto non provata con l'esperienza.

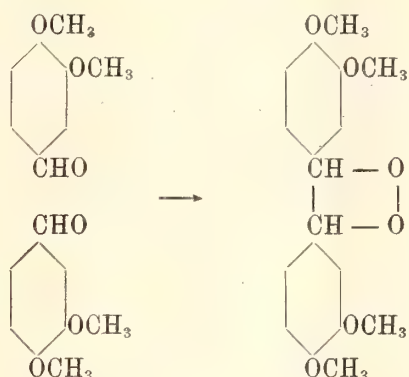
Allora si potrebbe rappresentare il processo complessivamente nel modo seguente:

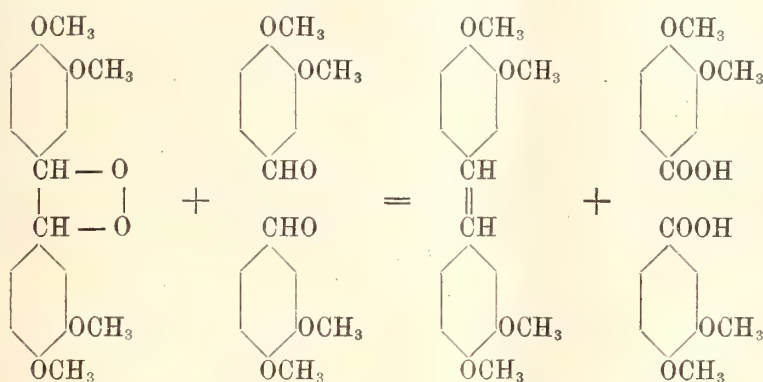
$$\underset{\text{vanillina}}{3\,C_8H_8O_3} = \underset{\text{deidrovanillina}}{C_{16}H_{14}O_6} + \underset{\text{alcool vanillico}}{C_8H_{10}O_3}$$

Il nucleo della deidrovanillina ha la seguente costituzione:

OH
OCH_3
CHO
CHO
OCH_3
OH

Non è però certo che l'unione dei due residui vanillici avvenga in pozione *orto* o in altra rispetto al gruppo aldeidico. La reazione procede dapprima assai rapidamente: anche dopo una dozzina di minuti si depongono in seno alla soluzione dei fiocchetti, mentre il solvente si colora in giallo; in seguito si depone nuova quantità di composto; e se dopo quindici giorni si separa per filtrazione la deidrodivanillina formatasi e si espone il liquido ancora alla luce si ottiene ancora una piccola quantità della medesima sostanza.

Gli eteri metilico ed etilico della vanillina, studiati comparativamente con questa ultima, hanno, come ho già fatto osservare, un comportamento differente, poichè il processo fotochimico si compie, ancora con una sintesi: ma mentre il nucleo benzenico rimane integro, il gruppo aldeidico unito a questo nucleo si trasforma in carbossilico. Gli acidi vanillici che si formano,

devono la loro origine verosimilmente al fatto che due molecole di etere si condensano in una prima fase nel modo seguente:

$$\begin{array}{ccc} OCH_3 & & OCH_3 \\ \bigcirc\!-OCH_3 & & \bigcirc\!-OCH_3 \\ CHO & & CH - O \\ & \longrightarrow & | \quad\; | \\ CHO & & CH - O \\ \bigcirc\!-OCH_3 & & \bigcirc\!-OCH_3 \\ OCH_3 & & OCH_3 \end{array}$$

Il perossido risultante dalla condensazione può dare luogo alla seguente reazione, con altre due molecole di etere:

$$\begin{array}{ccccccc} OCH_3 & & OCH_3 & & OCH_3 & & OCH_3 \\ \bigcirc\!-OCH_3 & & \bigcirc\!-OCH_3 & & \bigcirc\!-OCH_3 & & \bigcirc\!-OCH_3 \\ CH - O & & CHO & & CH & & COOH \\ | \quad\; | & + & & = & \| & + & \\ CH - O & & CHO & & CH & & COOH \\ \bigcirc\!-OCH_3 & & \bigcirc\!-OCH_3 & & \bigcirc\!-OCH_3 & & \bigcirc\!-OCH_3 \\ OCH_3 & & OCH_3 & & OCH_3 & & OCH_3 \end{array}$$

A questa ipotesi, non appoggiata dai dati sperimentali, si potrebbe opporre che, se pure il perossido si forma, non è facile che esso si scinda, nel senso della soprascritta reazione, cedendo il suo ossigeno; ma è anche da tenersi nel debito conto il fatto che la presenza di una sostanza facilmente ossidabile, come l'etere aldeidico, e di un energico certalizzatore, la luce, può rappresentare condizioni favorevolissime perchè la reazione proceda nel senso indicato.

Nell'azione chimica della luce sugli eteri della vanillina non si è potuta accertare la presenza di altri prodotti, all'infuori dell'acido. La difficoltà di scoprire i prodotti secondarî che eventualmente possono prodursi, sta nel fatto che è sempre una quantità molto piccola di sostanza che subisce la trasformazione.

Parte sperimentale.

Azione della luce. Vanillina.

Vanillina in soluzione alcoolica. — La vanillina pura si scioglie in alcool distillato e si espone, in un tubo da rifrigerante, alla luce. La reazione fotochimica prende origine in brevissimo tempo: l'alcool si colora in giallo, e si precipita una sostanza giallastra che è la deidrovanillina. Impiegando soluzioni alcooliche di diversa concentrazione, si ottiene costantemente lo stesso risultato.

Vanillina in benzolo. — Il benzolo fu rettificato facendolo ricadere su sodio: la vanillina venne seccata in essicatore. Gr. 10 di vanillina in soluzione benzolica, versati in tubo di vetro che poi vien chiuso alla lampada, si espongono alla luce del sole diretta: la reazione s' inizia quasi subito, e dopo qualche ora il liquido abbandona una notevole quantità di fiocchetti cristallini che si raccolgono in fondo al recipiente. La maggior parte della deidrovanillina che si forma, prende origine nel primo periodo dell' insolazione, per cui si può dire che la resa non è proporzionale alla durata dell' insolazione. Se dopo una settimana si raccoglie il prodotto fioccoso e il liquido filtrato si espone di nuovo alla luce, si depone ancora la deidrovanillina in piccolissima quantità.

La soluzione benzolica si colora alla luce in giallo: da 10 gr. di vanillina si è ottenuto un gr. di deidrovanillina impura, colorata in giallo-rossastro e che abbiamo purificato per cristallizzazione dall'acido acetico. L'analisi ha dato i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,1481 : CO_2 gr. 0,3423 : H_2O gr. 0,0646

	Trovato %	Calcolato per $C_{16}H_{14}O_6$
C	63,3	63,57
H	4,8	4,63

La deidrovanillina si presenta in aghetti quasi bianchi, fondenti a 305°. È poco solubile nei solventi organici. Si scioglie negli idrati alcalini. Perchè non restasse nessun dubbio sulla identità di questo prodotto con la deidrovanillina di Tiemann, ne ho fatto l'etere metilico, trattando cinque grammi della sostanza ottenuta in soluzione di alcool assoluto con alcoolato sodico e ioduro di metile. Ho potuto ottenere così la dimetildeidrodivanillina, già preparata dallo stesso Tiemann, col suo punto di fusione a 140°.

Dopo separata la deidrovanillina formatasi nella reazione fotochimica, il liquido benzolico venne concentrato. In tal modo venne a depositarsi una certa quantità di vanillina inalterata, mescolata con una sostanza vischiosa che non si è potuta ancora analizzare. Anche il residuo rimanente dopo evaporato il benzolo, fu esaminato con gran cura allo scopo di ritrovarvi un

possibile prodotto di riduzione; ma inutilmente. È però molto probabile che un tal prodotto si formi ed esista nel liquido benzolico ma, che, data la sua esiguità di fronte alla gran massa di vanillina inalterata, non sia possibile isolarlo.

Vanillina in altri solventi. — Se si studia l'azione della luce sulla vanillina sciolta in toluolo o in etere acetico, si ottiene la stessa reazione. Si separa, ma sempre in piccola quantità, la deidrovanillina. Anche in questi solventi la reazione avviene in pochissimo lempo e non si ottiene nessun altro prodotto.

Metilvanillina.

È stata preparata nel modo indicato da Tiemann [1]. Ho preparato dapprima il vanillato potassico versando una grammomolecola di vanillina e una di idrato potassico in poco alcool. Evaporato questo, si secca il sale. Gr. 50 di vanillato potassico si sciolgono in alcool metilico anidro con un eccesso di ioduro di metile, e si fa bollire a bagnomaria per una giornata. Evaporando poi l'alcool e l'ioduro in eccesso, il residuo si scioglie in etere e si lava con acqua. Dall'estratto etereo si elimina l'etere fino a piccolo volume, e si raffredda con ghiaccio e sale. La metilvanillina cristallizza allora quasi pura: per averla purissima, si tratta l'estratto etereo con bisolfito. L'abbondante composto bianco caseoso formatosi lo si separa per filtrazione, e poi lo si decompone con acido solforico diluito, raffreddando con ghiaccio. Ripetendo questo processo di purificazione un paio di volte, si arriva alla metilvanillina purissima, che si libera dapprima come un olio e poi solidifica, e si può anche ricristallizzare, così dall'etere come dall'alcool. Fonde a 42°-43°.

Metilvanillina in benzolo. — Gr. 5 di metilvanillina si sciolgono in benzolo anidro: la soluzione messa in un tubo chiuso poi alla lampada, si espone alla luce diretta del sole. Dopo dieci giorni d'insolazione il liquido abbandona una certa quantità di aghi sottili prismatici, assai lunghi (anche un paio di centimetri), che, separati per filtrazione, fondono a 175°. Il liquido filtrato fu esposto nuovamente alla luce e si separò nuova quantità di prodotto fondente a 175°. Questo fu purificato per ripetute cristallizzazioni dall'acqua bollente, e il suo punto di fusione s'innalzò fino a 177°. È una sostanza bianca, solubile negli idrati e carbonati alcalini, oltre che in diversi solventi organici. Analizzata, ha dato il seguente risultato:

Sostanza gr. 0,1938 : CO_2 gr. 4211 : H_2O gr. 0,0992

	Trovato %	Calcolato per $C_9H_{10}O_4$
C	59,2	59,3
H	5,6	5,5

[1] Berichte, 8, 1135.

L'analisi dimostra che il prodotto che si forma non è del tipo di quello che prende origine nell'analoga reazione della vanillina. Il punto di fusione, le percentuali di carbonio e d'idrogeno, la solubilità nel carbonato sodico fissano la natura del composto che è l'acido metilvanillico o dimetilprotocatecico preparato per la prima volta da Craebe e Borgniann mediante l'ossidazione del metilengenolo con acido cromico ([1]).

I tentativi fatti per isolare e per ritrovare nella soluzione benzolica altri prodotti, furono infruttuosi. Concentrando la soluzione, si ottiene ancora un po' di questo acido metil-vanillico e una certa quantità di metil-vanillina inalterata.

Etilvanillina.

È stata preparata in modo analogo alla metilvanillina. Il prodotto, cristallizzato parecchie volte dall'alcool diluito, mostra il punto di fusione a 64°.

Etilvanillina in benzolo. — Gr. 10 di etilvanillina pura si sciolgono in benzolo anidro. La soluzione in tubo chiuso alla lampada si espone alla luce, e già dopo poche ore sulle pareti del tubo si depongono dei cristalli in forma di aghi prismatici col punto di fusione a 195°. Dopo una settimana d'insolazione si è filtrato il contenuto del tubo. Il liquido è colorato in giallo verdastro, mentre le pareti del tubo sono tutte ricoperte di aghetti prismatici. Questi si purificano per ripetute cristallizzazioni dal benzolo. Si ottiene una sostanza bianca insolubile in acqua, a differenza dell'etilvanillina da cui proviene, solubile invece in idrato e in carbonato sodico e fondente a 195°-196°.

L'analisi ha dato i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2068 : CO^2 gr. 0,4648 : H_2O gr. 0,1285

	Trovato °/₀	Calcolato per $C_{10}H_{12}O_4$
C	61.2	61,2
H	6,8	6,1

Di questa preparazione furono fatte molte prove variando la durata dell'insolazione, prolungandola anche per tre mesi; e sempre abbiamo ottenuto lo stesso risultato.

La reazione procede in modo completamente analogo al caso della metilvanillina: si forma cioè per ossidazione del gruppo aldeico l'acido etilvanillico che venne preparato per la prima volta da F. Tiemann ([2]) mediante l'azione di agenti ossidanti sull'etilvanillina, ed anche per altra via ([3]).

([1]) Annalen Chem. Pharm., CLVIII, 282.

([2]) Berichte, 8, 1130.

([3]) Annalen Chem. Pharm., CLVII, 282.

Dell'acido ottenuto ho preparato l'etere metilico, e anche questo coincide col prodotto già conosciuto. Il liquido benzolico restante, dopo separato l'acido, è stato concentrato a piccolo volume: si è deposta una sostanza giallastra col punto di fusione a 62°-63°, insolubile in potassa. Il residuo si è sciolto in etere e si è trattato con bisolfito per separare l'etilvanillina inalterata. Il composto bisolfitico si forma e si precipita, e, decomposto con acido solforico, mette in libertà l'etilvanillina: il liquido etereo restante, dopo separato questo composto bisolfitico, si lava ripetutamente con acqua e infine si evapora l'etere. Resta indietro una sostanza rosso-grigia, con punto di fusione tra 185°-190°, solubile negli idrati e nei carbonati, e che probabilmente è in gran parte costituita da acido etilvanillico.

Chimica agraria. — *Esperienze di fabbricazione industriale di formaggio di grana con latte trasportato e centrifugato.* Nota del dott. Emilio Soncini, presentata dal Socio A. Menozzi.

Già nella prima metà del secolo scorso si trovano interessanti ricerche di indole chimica sulla fabbricazione del formaggio di grana: tali quelle del Landriani che aveva ceduto un suo processo di fabbricazione a un consorzio di agricoltori lombardi dietro un compenso di 4 forme di formaggio da consegnarsi per ciascheduno ogni anno, per 10 anni consecutivi, tali quelle del Cattaneo, del Peregrini, del Nava, distinte con premî e medaglie dell'allora I. R. Istituto di Scienze, Lettere ed Arti.

Con lo sviluppo della batteriologia si ebbero più tardi lavori di carattere batteriologico, e con applicazioni pratiche quelli dell'Adametz, del Freudenreich e specialmente sul formaggio di grana del nostro ch. professor Gorini.

Questi studî si basano essenzialmente sull'aggiunta al latte di determinate colture di fermenti allo scopo di migliorare e favorire la maturazione del formaggio.

Con tutto questo la fabbricazione del formaggio di grana ed in generale dei formaggi di pasta dura cotti in caldaia è rimasta sino ad oggi completamente empirica, come mal noto è il processo della loro maturazione.

Per la felice riuscita del grana si può oggi ben ancora affermare che nel campo pratico imperano indiscussi i seguenti assiomi.

Il latte non deve essere trasportato da stalle lontane, ma munto e lavorato in luogo. Il latte deve essere omogeneo, cioè derivante da una stessa mandria uniformemente alimentata e governata. Il latte non deve essere strapazzato, ma lasciato in riposo sino al momento della sua lavorazione e quindi tanto meno passato alla centrifuga.

Tutti i diversi tentativi fatti dagli industriali in questi ultimi dieci anni per poter fabbricare un passabile tipo di formaggio di grana o reggiano con latte trasportato o centrifugato ed aggiunto di latte intero, hanno dato risultati assolutamente negativi. Formaggi fabbricati in queste condizioni col metodo di campagna, ed anche con latte pastorizzato e fermenti selezionati, si sono sempre inesorabilmente gonfiati e rotti a temperature superiori ai 16 gradi anche se fabbricati in inverno avevano passato qualche mese dalla loro fabbricazione, e se fabbricati in estate erano tenuti in camere refrigeranti.

In una Memoria da me letta l'anno scorso presso il R. Istituto Lombardo, ed in una mia pubblicazione (*L'ambiente chimico ed i fermenti selezionati*) [1], dietro osservazioni fatte sulla fermentazione dei banani, esponevo il concetto che pei prodotti naturali di facile fermentazione spontanea, solo modificando l'ambiente chimico si potesse favorire od evitare una data fermentazione.

Questo concetto portato nello studio della fabbricazione del formaggio tipo grana e reggiano, mi permetteva di poter pubblicare al principio del corrente anno (*Le industrie chimiche ed i fermenti selezionati*) [1] di aver fabbricato formaggi tipo grana con latte trasportato, centrifugato ed aggiunto di latte intero, e di averli tenuti a temperatura di 28° C. per tutta l'estate senza che gonfiassero.

Le forme fabbricate l'anno scorso di circa Kg. 20 ciascuna erano 5; la lavorazione venne ripresa nei mesi di luglio-agosto di quest'anno; 40 forme di circa Kg. 20 ciascuna fabbricate nelle condizioni più sfavorevoli e tenute a temperature di 28-29° C. per tutta l'estate, sono arrivate più o meno felicemente *tutte* sino ad oggi, cioè al disotto della temperatura di 16° C. solo con qualche piccolo accenno di gonfiore in qualche forma.

Nei componenti del formaggio, quello che ha la parte preponderante è la caseina. La caseina è un acido bibasico; separata allo stato puro; se se ne determina l'acidità, si trova che con tornasole 10 gr. di caseina corrispondono a cc. 3,6 di NaOH/N, con fenelftaleina si trova invece che corrispondono a cc. 7,2 di NaOH/N. La caseina salificata nel latte allo stato di sale di calcio, viene precipitata col caglio e modificata successivamente dalla fermentazione lattica del siero nella maturazione del formaggio.

Durante questa maturazione in un periodo più o meno lungo dipendente dalla fabbricazione stessa del formaggio, la caseina raggiunge uno stato chimico che è costante in tutti i formaggi e precisamente resta come sale acido di calcio: determinandone l'acidità su 10 gr. ed esprimendola in cc. di NaOH/N, si hanno con fenelftaleina dei numeri che si avvicinano molto a 3,6.

[1] Laboratorio di Chimica e Batteriologia Industriale C. Romana 18 Milano.

In questo stato la caseina ha delle proprietà speciali:

1°) rappresenta il risultato della fermentazione lattica nel formaggio;

2°) in essa non si sviluppano più bacteri gazogeni.

È stato precisamente approfittando di questa proprietà e precipitando la caseina nei formaggi allo stato di sale acido di calcio e cioè quale si trova nei formaggi maturi, che ho ottenuto i risultati sovra citati.

Botanica. — *Morfologia interna delle radici di alcune Palme e Pandanacee.* Nota preliminare del dott. Giuseppe Catalano, presentata dal Socio A. Borzì.

Le Palme sono state ognora oggetto di attenti studii dai più svariati punti di vista; la loro anatomia è da tempo, nelle linee generali, conosciuta, attraverso i classici lavori del Meneghini, del Mohl, del Mirbel, del Van Tieghem, dello Strassburger, per citare i maggiori, i quali, anche parlando delle Monocotiledoni in genere, cui le Palme appartengono, hanno messo in luce le varie caratteristiche che contraddistinguono il loro tipo anatomico, di fronte a quello presentato dagli organi delle Dicotiledoni.

Sulle radici in particolare però non si hanno che pochi lavori, e tutti recenti; prima di essi, l'anatomia di queste parti del corpo delle Palme non si conosceva se non per riflesso degli studii fatti sulle radici delle Monocotiledoni in genere, e non se ne aveva quindi che una nozione molto vaga ed imperfetta.

Coi lavori cui accenno, nominatamente con quelli del Gillain, del Cormak, del Drabble, di Buscalioni e Lo-Priore e di qualche altro, vennero su una quantità di fatti, che mentre da una parte arricchirono la scienza di molti nuovi dati e valsero a precisare la conoscenza anatomica delle radici delle Palme, modificarono d'altra parte di gran lunga, o addirittura abbatterono, taluni concetti su certe entità anatomiche degli organi assili, e specialmente quelli di midollo, di corteccia, di cilindro assile, di endodermide, di periciclo.

Da questi fatti, che io ho in gran parte confermati ed estesi, prende le mosse il presente lavoro, le cui conclusioni ne sono quasi la conseguenza.

Uno dei problemi venuto così a sollevarsi, e che si trova già delineato in alcuni dei lavori dianzi citati, si è quello del significato morfologico-comparativo che compete al cilindro assile, ossia a quella regione interna della radice o del fusto, dove si raduna l'apparato vascolare conduttore; poichè i concetti sin'ora dominanti sull'argomento, sono stati in gran parte sconvolti dai recenti reperti, cui ho più sopra accennato.

Mentre la struttura del cilindro assile radicale della maggior parte delle Dicotiledoni è così costantemente ben definita, da potersi sempre riferire a

uno o pochi tipi fondamentali, dei quali possono darsi, come fece il Van Tieghem, definizioni di rigore quasi geometrico, mettendo in chiara luce i rapporti morfologici che intercedono tra essa e quella del fusto, lo stesso non accade per le radici delle Monocotiledoni, nelle quali è d'uopo, viceversa, distinguere varî tipi di struttura.

Limitatomi al caso delle Palme e di qualche Pandanacea, io ho voluto stabilire se, a somiglianza con quanto avviene nelle Dicotiledoni, è possibile paragonare il cilindro-assile delle radici con quello dello stipite, e quali siano in tal caso i punti di partenza che bisogna prendere in considerazione, per giungere a codesta comparazione morfologica dell'interno dei due organi, tanto profondamente diversi dal punto di vista fisio-biologico.

Uno dei fatti più notevoli che ci rivela lo studio anatomico delle radici delle Palme, segnalato anche nei lavori del Cormak, del Gillain, del Drabble, di Buscalioni - Lo Priore ecc., si è la presenza, nel loro cilindro assile, di un sistema di grossi vasi interni, indicati con varie denominazioni, quali « vasi midollari » dal Buscalioni, « vasi metaxilematici » dal Drabble ecc., i quali appartengono al tipo delle note tracheidi, e sono sempre rivestiti da un denso astuccio di fibre legnose. Essi stanno disseminati nel midollo ad uno ad uno o aggruppati talvolta a due o più, e col loro astuccio di fibre costituiscono delle vere isole nel fondo cellulosico del parenchima midollare, che le circonda una ad una con delle proprie propaggini.

In tutte le Palme da me esaminate, lo sviluppo di tali isole interne è così abbondante da costituire la massa principale del cilindro assile, oltre a rappresentare, con i loro vasi, i veri e soli elementi conduttori dei succhi nutritizii.

Alla formazione del cilindro assile radicale però concorre, benchè in minima parte, una cerchia periferica di fascetti protoxilematici, costituiti da pochi vasi simili a trachee; questi fascetti alternano con altrettanti gruppetti di libro. All'esterno vi è sempre una chiara endodermide ed un periciclo. È da notare infine, che una parte delle isole interne di metaxilema, e precisamente quelle poste più all'esterno, si trovano aderenti alla cerchia di protoxilema, a mezzo delle fibre, che formano allora una massa unica legnosa, detta dal Buscalioni « mantello ».

Questa struttura anatomica si ripete costantemente in tutte le Palme da me esaminate, meno poche varianti, e in molte altre ancora, come appare dal lavoro del Gillain, nel quale le isole interne sono designate con la espressione generale di « *Holzfasern* ».

Come si può paragonare tutto ciò a quanto si riscontra nella struttura degli stipiti?

Come è noto, il carattere più saliente di questa struttura, nelle Palme ed in tutte le altre Monocotiledoni, è la disposizione in ordine sparso dei fasci in seno ad un parenchima fondamentale. Accade per lo più che, pur man-

tenendo l'ordine sparso, questi fasci siano più fitti verso la periferia, anzichè verso il centro, dove abbonda invece il parenchima. Non esistono quasi mai nè endodermide nè periciclo, nel senso attribuito a questi tessuti per le Dicotiledoni; taluni Autori hanno tuttavia designato delle formazioni omologhe, anche con denominazioni diverse. La struttura dei singoli fasci è poi sempre riferibile al tipo concentrico-chiuso, con abbondante sviluppo di fibre legnose, che avvolgono a mo' di guaina i veri elementi conduttori.

Da questa sommaria esposizione della struttura delle radici e degli stipiti risulta che si avrebbe, in entrambe queste parti della pianta, lo stesso tipo di struttura anatomica, ove si prendesse come punto di partenza per la interpretazione i fasci fibrovascolari dello stipite da una parte, e le isole di metaxilema radicali, dall'altra.

Infatti, tanto gli uni quanto le altre ripetono una disposizione sparsa in seno ad un parenchima fondamentale cellulosico; e la tendenza che hanno i primi ad addensarsi più verso la periferia trova perfetto riscontro nel fatto già notato della fusione con la cerchia di protoxilema delle isole più periferiche, nella radice.

Lo studio degli apici vegetativi di quest'ultima c'insegna inoltre, come ebbero a dimostrare anche il Buscalioni per le Monocotiledoni in genere, il Drabble per le Palme, ed altri, che non si ha la solita distinzione degli istogeni, ma che vi è un gruppo di iniziali comune per tutti i tessuti delle varie regioni. Codesto reperto distrugge in queste piante la nozione di midollo, che è un tessuto eminentemente pleromico, giacchè viene a dimostrarsi organogeneticamente la identità del parenchima che occupa l'asse della radice con quello che occupa l'esterno del cilindro assile e che si designa col nome di « corteccia ».

Siffatta identità ho potuto provare in molti casi anche con reperti istologici, quali ad es. la presenza in entrambi i tessuti in egual misura e qualità di elementi suberificati, di lacune lisigene, di gruppi di cellule sclerenchimatiche, ecc. L'insieme del parenchima assile e laterale delle radici costituisce dunque un unico parenchima fondamentale, in seno al quale si trovano immersi i fasci; e per questo riguardo esso è perfettamente paragonabile al parenchima fondamentale dello stipite.

Ma d'altra parte, una divergenza notevole fra le strutture della radice e dello stipite è data dalla presenza nelle prime di un'endodermide e di un periciclo.

Senonchè, dopo quanto hanno scritto Strassburger, Belli, Fischer, Bouygues, Pitard, su questi tessuti, e da ultimo come hanno splendidamente dimostrato i professori Buscalioni e Lo Priore, non è possibile dare ad essi il valore di vere entità anatomiche, capaci di influire sulla interpretazione morfologica generale degli organi, ma devonsi considerare, quando esistono, quali semplici espressioni istologiche, ovvero quali semplici differenziamenti

del parenchima fondamentale, in vista di una funzione determinata. Questo è appunto il caso del periciclo nelle Palme da me considerate. Ad esso infatti è commesso l'ufficio della moltiplicazione dell'apparato radicale, in esse quanto mai importantissimo, in quanto che gli apici radicali hanno solo un limitato periodo di attività, cadendo poscia in necrosi; e ne deriva un tipo di ramificazione radicale notevole per alcune particolarità, sulle quali saranno dati ampii dettagli nel lavoro *in extenso.*

Del resto, la mancanza dei corrispondenti tessuti o la grande diversità delle regioni omologhe dello stipite trova ragione, secondo l'opinione dei professori Constantin e Morot, in un lavoro sull'apparato conduttore delle Cicadee, nella diversità del mezzo dove si sviluppano le due parti della pianta.

Altre divergenze si hanno nella struttura dei fasci caulinari e delle isole radicali, che ci farebbero dubitare se veramente sia lecito, come abbiamo fatto, di paragonarli fra loro.

È da notare però che non sempre queste divergenze sono della stessa entità. Nei *Pandanus* le isole radicali posseggono tutti indistintamente gli elementi costitutivi dei fasci caulinari, cioè vasi legnosi (grosse tracheidi), elementi liberiani e fibre, presentando lo stesso tipo concentrico chiuso e solo una differente orientazione delle varie parti, spiegabile probabilmente in vista della profonda differenza di ufficio, cui è deputata la radice. Lo stesso può dirsi per le isole di metaxilema delle radici di certe Palme, quali ad es. certe specie d i*Chamaedorea*, nelle quali i fascetti di libro si trovano sparsi nella massa omogeneamente lignificata del cilindro assile.

Ma la mancanza assoluta di libro nelle isole interne delle radici delle Palme non costituisce ragione sufficiente per attribuire ad esse differente natura di quella dei fasci dello stipite. È d'uopo ricordare che la peculiare funzione della radice, quella di condurre succhi grezzi, esclude una soverchia importanza degli elementi liberiani, che non servono se non a condurre succhi già elaborati. Perciò si sviluppano copiosamente le grosse tracheidi, vasi eminentemente adatti alla conduzione lenta della linfa ascendente, in armonia con l'attività generale di queste piante, il cui sviluppo procede, come è noto, incomparabilmente più lento delle piante che presentano nei loro organi assili grande sviluppo di vasi spiralati. Ma anche nello stesso stipite, specie nelle regioni più basse, si trovano fasci con libro depauperato, o addirittura ridotti ai soli elementi legnosi; e per queste regioni prossime alle radici e lontane dai centri di elaborazione dei succhi nutritizii, dove più attivo è lo scambio dei materiali organici, la mancanza di libro si può spiegare, dal punto di vista fisiologico, con la stessa ragione addotta per le radici.

Quale significato, infine, bisogna dare alla cerchia di fascetti protoxilematici, che si trovano alla periferia del cilindro assile radicale?

Esclusa ogni sua importanza nei riguardi fisiologici, giacchè è impossibile ammettere una preponderante attività conduttrice dei suoi vasi, troppo esigui, di fronte allo imponente sviluppo delle tracheidi delle isole interne; esclusa ogni relazione morfologica con le isole ad essa aderenti, giacchè lo studio degli apici dimostra che esse ne sono perfettamente indipendenti, trovandosi ancora allo stato procambiale, quando il protoxilema è già totalmente lignificato, la spiegazione di questa disposizione anatomica sarebbe ben oscura, ove non fossero note certe analogie strutturali tra le Palme ed i probabili loro antenati, quali sembra siano le grandi Crittogame vascolari e segnatamente le così dette Felci policicliche, come hanno splendidamente messo in evidenza i professori Buscalioni e Lo Priore. Il significato morfologico della cerchia di protoxilema sarebbe dunque dato da considerazioni filogenetiche, sulle quali per ora non mi soffermo.

I fatti che ho fugacemente esposto, e che troveranno più ampia esposizione nel lavoro *in extenso*, insieme con la ricca bibliografia, e accompagnati da alcune fotografie di preparati microscopici, mi hanno permesso di venire alle seguenti conclusioni:

La struttura delle radici delle Palme e delle Pandanacee segue un tipo che si può ritenere « omologo » a quello della struttura dello stipite; omologhi sono le isole metaxilematiche interne della radice, ai fasci fibro-vascolari del caule, da una parte, e l'insieme del parenchima corticale-midollare, al parenchima fondamentale, dall'altra.

Il fascio e il parenchima costituiscono le vere e le sole entità anatomiche, che si possano prendere come basi fondamentali, o punti di partenza per la interpretazione delle strutture, confermandosi così le vedute del Bertrand e Cornaille sul concetto del « divergente », e del Buscalioni e Lo Priore su quello del « desma ».

Questi risultati, conseguentemente, abbattono di gran lunga la barriera che sembra esistere, dal punto di vista della Morfologia interna, fra radice e fusto, almeno per quel che riguarda le Palme e le Pandanacee, come già sembra sia abbattuta quella esistente fra la natura della foglia e quella del fusto, con le celebri teorie che fanno capo al nostro insigne Delpino.

Parassitologia. — *L'Haemogregarina canis in Italia* [1]. Nota preventiva del dott. C. Basile, presentata dal Socio B. Grassi.

Nel 1904, Bentley [2] e James [3] scoprirono per primi l'esistenza di leucocitozoi nei mammiferi; essi, studiando il sangue periferico di alcuni cani del distretto di Assam (Indie), osservarono in questi animali che circa il 10 °/₀ dei leucociti erano parassitati da un protozoo che chiamarono *Leucocitozoon canis*, caratterizzato nella sua forma tipica, da una capsula, da un plasma, e da un nucleo ben sviluppato.

Nel 1906, il Gerard [4], confermò le precedenti osservazioni di Bentley e di James avanzando l'ipotesi che una zecca ne dovesse essere l'ospite trasmissore; il Martoglio ed il Carpano [5] segnalarono in Asmara la *Haemogregarina bovis*; il Balfour [6] pubblicò le sue prime osservazioni sul *Leucocitozoon muris*, che più tardi venne studiato in Perth dal Cleland [7] ed in Pujab da Adie [8].

In Madras, nello stesso anno, il Christophers [9] studiò accuratamente il *Leucocitozoon canis*, seguendone il ciclo evolutivo in *Rhipicephalus sanguineus*, e il Patton [10] scoprì il *Leucocitozoon funanbuli* (1906), *felis domestici* (1908), *leporis* (1908), e *Leucocitogregarina rotundata* in *Canis aureus* (1910).

Io non starò ad esaminare, per ora, i numerosi lavori sui leucocitozoi dei mammiferi; ricordo solo che nel 1910, Leboeuf e Ringembah [11] segnalarono il *Leucocitozoon canis* al Congo, e Mathis e Léger [12] al Tonckin.

Recentemente Yakimoff [13] studiò in Tunisi l'*Haemogregarina Canis* e l'*Haemogregarina Canis adustis*, la quale era stata già scoperta dal Nuttall nell'Africa orientale inglese.

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Anatomia comparata della R. Università di Roma.

[2] Bentley, Brit. Med. Iourn. 1905.

[3] James, Scient. Mem. of off. a San. dep. gov. India, 1905.

[4] Journal of Hygiene 1906.

[5] Martoglio e Carpano, Annali d'igiene sperimentale, tom. XVI,

[6] Balfour, Second Report of the Wellcome Research Labor. at the gordon memorial College. Kartoum, 1906.

[7] Cleland, Journal of Tropical Medecine, tom. IX.

[8] Adie, ibidem.

[9] Christophers, Scient. Mem. by off. the Med. a. San. Dep. 1906.

[10] Patton, Sc. Mem. of. off. Med. a. San. Dep. Gov. India, 1906. Bull. Soc. Pat. Exotique 1910.

[11] Leboeuf e Ringembah, Ann. Inst. Pasteur, 1910.

[12] Compt. Rend. Soc. Biologie 1909.

[13] Yakimoff, Arch. Inst. Pasteur de Tunis, 1911.

Recentissimamente il Wenyon [1] esaminando in Bagdad il sangue circolante e gli organi di molti cani, vide che una notevole percentuale di questi erano infetti da *Haemogregarina*, della quale studiò anche egli il ciclo evolutivo in *Rhipicephalus sanguineus.*

Questo mio nuovo contributo alla conoscenza della *Haemogregarina canis* non è dovuto al puro caso, ma è il frutto di una serie di metodiche ricerche già da me da tempo iniziate per lo studio dei protozoi dei mammiferi.

Il cane di cui mi occupo, era un cane da caccia di età avanzata, di grossa taglia, proveniente da Civita Lavinia (Roma). Dalle notizie raccolte ho appreso che esso, qualche anno fa, cominciò ad emettere feci ed urina miste a sangue; d'allora in poi era irregolarmente febbricitante; la febbre era accompagnata da tremori. Man mano le sue condizioni si aggravarono fino a che, in uno stato di profondo dimagramento e di intensa anemia, rifiutò completamente ogni cibo [2]; in queste condizioni, il 7 dicembre fu portato in laboratorio, ove il giorno dopo dovette essere ucciso perchè, per altri scopi, fossero eseguite ben differenti ricerche, che riuscirono infruttuose.

Però, prima che il cane fosse ucciso, ho allestito preparati per strisciamento del sangue periferico; all'autopsia ne ho eseguiti altri dalla milza, dal fegato, dal polmone.

Autopsia: milza e fegato di dimensioni pressochè normali; ipertrofia del cuore; ulcere dell'intestino crasso ed un tumore della base del cervello che dai peduncoli cerebrali giungeva fino al chiasma ottico. È stato possibile sottoporre all'esame microscopico i soli reni che hanno presentato congestione diffusa, alterazioni regressive degli epiteli tubolari (rigonfiamento torbido), chiazze d'infiltrazione parvicellulare infiammatoria nella sostanza corticale e strie della stessa infiltrazione nella sostanza midollare [3].

All'esame dei preparati del sangue, fissati e coloriti al Giemsa, ho potuto notare la presenza nei leucociti mononucleati di un parassita che si presenta ovale o reniforme e che morfologicamente appare identico al *Leucocitozoon canis*, scoperto da Bentley-James. Le dimensioni del parassita sono dai 5 ai 15 μ di lunghezza e 2-8 μ di larghezza.

In esso si nota una capsula, un plasma, un nucleo.

La capsula può mostrarsi incolora oppure di un colorito rosa-chiaro, nel qual caso non raramente presenta ai lati (fig. 1-4) una serie di granuli rosso-scuri disposti a fila.

Il plasma, colorito in bleu pallido, è diafano; infatti lascia trasparire nettamente (fig. 2) le parti del nucleo dell'elemento ospite sottostanti; contiene qualche volta dei granuli colorati in rosso e uno o due corpi sferici,

[1] Parasitology, 24 ottobre 1911.

[2] Mi fu anche riferito che da qualche tempo il cane facilmente si stancava e non era più adatto alla caccia (per l'olfatto?)

[3] Ringrazio il prof. Nazari per le delucidazioni datemi a questo riguardo.

più o meno grandi, disposti ordinariamente presso la capsula (fig. 1-3) e coloriti più intensamente dello stesso plasma.

Il nucleo posto ad un polo, od al centro del parassita, può essere rotondeggiante (fig. 1), ovale, a forma di biscotto (fig. 2), di anello (fig. 3), di pera, di nastrino, rarissimamente foggiato ad U; esso, colorato in rosso, si presenta più o meno compatto e contiene granuli di cromatina coloriti in

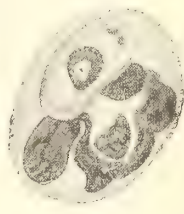



Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

rosso-violaceo intenso; nel suo interno può presentare una piccola massa più intensamente colorata (cariosoma?) (fig. 1-3). Il nucleo può non apparire, può essere piccolissimo e può raggiungere circa i 7 μ.

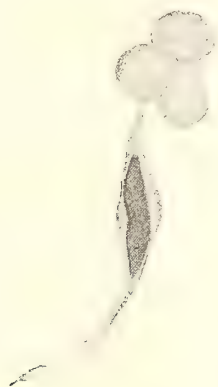



Fig. 5. Fig. 6. Fig. 7.

Ho notato l'esistenza nel sangue periferico [1] di un elemento libero fusiforme (fig. 5); esso è costituito da un plasma colorito in bleu-pallido e da un nucleo rosso-violaceo, in cui spiccano numerosi granuli di cromatina che si addensano verso il margine nucleare in modo da far pensare alla esistenza di una membrana (Wenyon).

L'esame dei preparati allestiti per strisciamento della milza, del fegato, del polmone mi ha mostrato fino ad ora la presenza in questi organi di un

[1] In qualche globulo rosso ho visto parassiti che mi riservo di studiare.

numero scarsissimo di parassiti tipici liberi (fig. 6) o inclusi in mononucleati (fig. 7); ho visto un parassita in una cellula epatica, ove ha invaso solamente il nucleo [1].

La sindrome clinica e il reperto anatomo-patologico, sono, in rapporto esclusivo alla presenza dell'*Haemogregarina.*?

Bentley e James e gli autori successivi, di già osservarono che i cani con *leucocitogregarina* presentano anemia, dimagramento ed irregolari elevazioni termiche; sintomi che sono stati presentati tutti dal cane di cui mi occupo, del quale per quanto brevemente ho già riferito l'autopsia.

In questo caso da me descritto, il singolare reperto di un tumore cerebrale merita per sè stesso ulteriore studio.

Io ricordo che Miller osservò nei ratti bianchi infetti da *Hepatozoon perniciosum*, uno stato di sonnolenza che li condusse alla morte e che Yackimoff, nel *Canis adustis* infetto da *Hae mogregarina*, notò paraplegia.

[1] Le cellule epatiche in gran parte mi hanno mostrato speciali corpi con caratteri di parassiti, meritevoli anche essi di studio.

E. M.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL' ACCADEMIA

presentate nella seduta del 3 dicembre 1911.

Agamennone G. — Modo pratico per tracciare una meridiana, mediante un orologio ben regolato. (Estr. dalla « Riv. di Astronomia e scienze affini », an. V). Torino, 1911. 8°.

Averone A. — Sull'antica idrografia veneta. Saggio. (R. Magistrato alle acque per le provincie venete e di Mantova). Mantova, 1911. 4°.

Avogadro M. — Opere scelte, pubblicate dalla R. Accad. delle Scienze di Torino. Torino, 1911. 8°.

Colomba L. — Sopra alcune esperienze riguardanti la struttura della leucite. (Estr. dalla « Riv. di Mineralogia e Cristallogr. ital. », vol. XL). Padova, 1911. 8°.

De Toschi di Fagnano G. C. — Opere matematiche del Marchese..., pubblicate sotto gli auspicî della Soc. ital. per il progr. delle scienze dai socî V. Volterra, G. Loria, D. G. Gambioli, vol. I e II. Milano, 1911. 4°.

Di Legge A. e Giacomelli F. — Catalogo di stelle compilato sulle osservazioni fatte all'Osservatorio del Campidoglio. Roma, 1911. 4°.

Giacomelli F. e Di Legge A. — Catalogo di stelle compilato sulle osservazioni fatte all'Osservatorio del Campidoglio. Roma, 1911. 4°.

Guerrieri E. — Cometa di Faye (1910 E). (Estr. dalla « Riv. di fis mat. e Scienze natur. », an. XII). Pavia, 1910. 8°.

Guerrieri E. — Cometa di Metcalf (1910 B). (Estr. dalla « Riv. di fisica, matem. e sc. nat. », an. XII). Pavia, 1911. 8°.

Guerrieri E. — La grande cometa (1910 A). (Estr. dalla « Riv. di Fisica, Matem. e sc. nat. », an. XI). Pavia, 1910. 8°.

Guerrieri E. — Passaggio del pianeta Mercurio sul disco solare, osservato nel R. Osservatorio astr. di Capodimonte il 14 novembre 1907. (Estr. dal « Rend. della R. Accad. di Sc. fis, e mat. di Napoli », 1911). Napoli, 1911. 8°.

Guerrieri E. — Posizioni della cometa 1905 VI (1906 *a*) di Brooks e della cometa 1907 *d* di Daniell. (Estr. dalla « Riv. di fis., matem. e sc. nat. », an. IX). Pavia, 1908. 8°.

Guerrieri E. Posizioni meridiane del pianeta Marte durante l'opposizione dell'anno 1909, ottenute nel R. Osserv. astron. di Capodimonte. Napoli, 1910. 8°.

Guerrieri E. — Sulla relazione tra la escursione diurna della declinazione magnetica a Capodimonte e la frequenza delle macchie solari. (Estr. dal « Rend. della R. Acc. delle sc. fis. e mat. di Napoli », 1905). Napoli, 1905. 8°.

Hagen J. G. — La rotation de la terre, ses preuves mécaniques anciennes et nouvelles. Redigé en français par P. de Vregille. (Specola astronomica vaticana, I). Roma, 1911. 4°.

Jaegerskiöld L. A. — Results of the Swedish Zoological Expedition to Egypt and the White Nile 1901. Part. IV. Uppsala, 1911. 8°.

MANASSE E. — Identità fra la cosidetta ihleite elbana e la copiapite. (Estr. dai « Processi verbali d. Soc. tosc. di scienze nat. », 1911). Pisa, 1911. 8°.

MELI R. — Cenno sopra una *Monodonta* fossile della Valle dell'Inferno (Roma) e notizie delle specie di *Trochidi* estratte finora dal pliocene recente delle colline romane sulla destra del Tevere. (Estr. dal « Boll. della Soc. Zool. italiana », vol. XII, ser. II). Perugia, 1911. 8°.

MELI R. — Sopra alcune specie di Bivalvi fossili dei dintorni di Monte S. Giovanni Campano in provincia di Roma. (Estr. dal « Boll. della Soc. Geol. ital. », vol. XXX). Roma, 1911. 8°.

MELI R. — Sulla rimarchevole frequenza di proietti lavici bombiformi disseminati nelle pozzolane bigie adiacenti alla stazione ferroviaria di Salone presso Roma. (Estr. dal « Boll. della Soc. Geol. ital. », vol, XXX). Roma, 1911. 8°.

ORTH(von) J. — Ueber Atrophie der Harnkanälchen. (Sonderabd. aus « Sitzungsberichte der Königlich preuss. Akademie der Wissenschaften », 1911). Berlin, 1911. 8°.

PARONA C. F. — A proposito dei caratteri micropaleontologici di alcuni calcari mesoroici della Nurra in Sardegna. (Estr. dagli « Atti d. R. Accad. delle sc. di Torino », vol. XLV). Torino, 1910. 8°.

PARONA C. F. — Le Rudiste del Senoniano di Ruda sulla costa meridionale dell'isola di Lissa, (Estr. dagli « Atti della R. Accad. delle sc. di Torino », vol. XLVI). Torino, 1911. 8°.

PARONA C. F. — Nuovi studii sulla Rudiste dell'Appennino. (Radiolitidi), con due tavole e sette fig., nel testo. (Estr. dalle « Memorie d. R. Accademia delle sc. di Torino », par. II, tav. LXII, 1911). Torino, 1911. 4°.

PARONA C. F. — Osservazioni sulla piccola Grifea (*Liogryphaea Franchii*, n. f.) del calcare di Alghero. (Estr. dal « Boll. del R. Com. Geol. d'Italia », vol. XLI). Roma, 1911. 8°.

PARONA C. F. — Per lo studio del neocretaceo nel Friuli Occidentale. (Estr. dagli « Atti della R. Accad. delle sc. di Torino », vol. XLVI). Torino, 1911. 8°.

PARONA C. F. — Sulla presenza del Turoniano nel Monte Cònero presso Ancona. (Estr. dal « Boll. della Soc. Geol. ital. » vol. XXX). Roma, 1911. 8°.

PASCAL E. — Sopra alcune classi di integrali per equazioni differenziali. (Estr. dai « Rend. d. R. Accad. delle sc. fis. e matem. di Napoli », 1911). Napoli, 1911. 8°.

PASCAL E. — Sopra una semplice ma notevole variante nella costruzione dell'integrafo di Abdank-Abakanowicz. (Estr. dai « Rend. d. R. Accad. delle sc. fis. e matem. di Napoli », 1911). Napoli, 1911. 8°.

REINA V. — Geometria pratica e Tacheometria. (Trattato gener. dell'arte dell'ingegnere). Milano, 1911. 8°.

SAFARÍK V. — Ladislav Pračka: untersuchungen über den Lichtwechsel älterer veränderlichen Sterne. Nach den Beobachtungen von V. S., vol. I. Sterne des A. G. Kataloges von 0^h *bis* 5^h 6^m A. R. Prag, 1910. 4°.

STEIN J. — Calixte III et la comète de Halley. (Specola astronomica vaticana II). Roma, 1909. 4°.

STEIN J. — La rotation de la Terre, ses preuves mécaniques anciennes et nouvelles. Appendice, les preuves de M. Kamerlingh Onnes. (Specola astronomica Vaticana, I). Roma, 1910. 4°.

SWEDENBORG E. — Opera quaedam aut inedita aut obsoleta de Rebus Naturalibus nunc edita sub auspiciis R. Academiae Scient. Suecicae. III. Miscellanea « De Rebus Naturalibus ». Holmiae, 1911. 8°.

TARAMELLI T. e PARONA C. F. — Sull'età da assegnare alla zona delle pietre verdi nella Carta geologica delle Alpi occidentali. (Estr. dal « Bollett. del R. Comitato Geologico d'Italia, vol. XLII). Roma, 1911. 8°.

Turati E. — Lepidoptera aus Sardinien, (Sonderabd. aus der « Zeitschrift für wissenschaftliche Insecktenbiologie », Bd. VII). s. l. nec d. 8°.

Turati E. — Lépidoptères nouveaux ou peu connus. (Extr. du « Bulletin de la Société Entomolog. de France », 1911). Paris, 1911. 8°.

Turati E. — Lepidotteri del Museo Zoologico della R. Università di Napoli. Descrizione di forme nuove e note critiche. (Estr. dall'« Ann. del Museo Zoolog. della R. Univ. di Napoli », 1911). Napoli, 1911. 4°.

Usi mercantili italiani (Parte seconda: uve e vini) (Minist. di agricolt., ind. e commercio. Ispettorato gen. dell'ind. e del comm.). Roma, 1911. 8°.

Venturi A. — Gli integrali generali del bipendolo in relazione a movimenti orizzontali intrinseci od estrinseci del supporto. (Estr. dagli « Atti della R. Accad. di sc., lett. ed arti », vol. X). Palermo, 1911. 8°.

INDICE DEL VOLUME XX, SERIE 5ª. — RENDICONTI

1911 — 2° Semestre.

INDICE PER AUTORI

A

B

C

D

E

F

G

H

L

M

R

S

T

V

W

Z

INDICE PER MATERIE

N

P

ERRATA-CORRIGE ED AGGIUNTE

A pag. 104 tabella A	Data ed ora delle *scariche*	Data ed ora delle *esperienze*
» 406 rigo ultimo	*presente*	*pesante*

ELEZIONI DI SOCI

Colle norme stabilite dallo Statuto e dal Regolamento, l'Accademia procedette alle elezioni dei seguenti Soci e Corrispondenti:

Soci nazionali: Riccò Annibale (Astronomia), Angeli Angelo (Chimica);

Corrispondente: Tedone Biagio (Meccanica);

Soci stranieri: Dedekind Riccardo (Matematica); Larmor Sir Joseph (Meccanica); Hale Giorgio (Astronomia); Wagner Hermann (Geografia mat. e fis.); Arrhenius Svante (Chimica); Arth Johannes e Metchnikoff Elia (Patologia).

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª Transunti.
2ª Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — Transunti. Vol. I-VIII. (1876-84).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — Rendiconti Vol. I-VII. (1884-91).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — Rendiconti *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XX. (1892-1911). 2° Sem. Fasc. 12°.
Rendiconti *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XX (1892-1911). Fasc. 5°-6°.
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VIII. Fasc. 23°.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

Ermanno Loescher & C.° — *Roma, Torino e Firenze.*
Ulrico Hoepli. — *Milano, Pisa e Napoli.*

RENDICONTI — Dicembre 1911.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 17 dicembre 1911.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.